image
not
available

Sci 1285.40 (23-24)

VE RI TAS

HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band XXXX.		**Band LVIII.**

Von

Justus Liebig, Emanuel Merck und Friedrich Mohr.

Mit zwei lithographirten Abbildungen.

Heidelberg,
Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.
1837.

Digitized by Google

ANNALEN
DER
PHARMACIE

von

Justus Liebig, Emanuel Merck und
Friedrich Mohr.

Band XXIII.

Mit zwei lithographirten Abbildungen.

Heidelberg,
Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.
1837.

Digitized by Google

Sci 1285.40 (23-24)

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

DEC 30 1930

1604.58
54.15
2-11

COBLENZ,
Buchdruckerei von J. Fr. Kehr.

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XXIII. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Neue Untersuchungen über das entzündliche Platinchlorür; von W. C. Zeise 1

Ueber die Aethertheorie, in besonderer Rücksicht auf die vorhergehende Abhandlung Zeise's; von J. Liebig . . . 12

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Steinkohlen; von Thomas Richardson 42

Ueber die Anwendung des chromsauren Bleioxydes in der Analyse organischer Körper; von Th. Richardson . . 58

Ueber das Chlorophenis und die Chlorophenisin- und Chlorophenesensäure; von A. Laurent 60

Untersuchungen über den im Viehfutter enthaltenen Stickstoff, und über die Aequivalenten des ersteren; von Boussingault 72

Trennung der Kohlensäure von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoffsäure; von Gay-Lussac 79

Ueber die Löslichkeit im Allgemeinen und über die der Salze insbesondere; von J. Persoz 80

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte. Heilmittel und ihre Anwendung.

Ueber die durch Pflanzen aus der Familie der Plumbagineen erzeugten Schuppen unorganischer Natur; von Henry Braconnot 89

Ueber den Kaffee; von Robiquet und Boutron 93

Bericht über eine Vorschrift zu blasenziehendem Taffet des Hrn. Deschamps; von Cap und Soubeiran 95

Einige Beobachtungen über die Wirkungen des Eisenoxydhydrats als Gegengift des Arseniks bei Vegetabilien; von J. Fr. Simon 98

Ueber die Anwendung der Baumwolle bei Verbrennungen . . 99

Untersuchung einer in der Thierarzneikunde gegen die Klauenseuche angewandten Flüssigkeit; von Lassaigne . . . 101

Dritte Abtheilung.

Miscellen.

Sitzungen der Academie der Wissenschaften zu Paris vom 29. Mai und 5. Juni 1837 103

Digitized by Google

Seite
Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Paris vom 12. Juni 1837 109
Krystallform d. regulinischen Zinks; von Prof. Dr. Nöggerath 110
Knallpulver; von Gengembre und Bottié 111
Ueber die Temperatur des Meerwassers 112

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Milchsäure, die Säure des Sauerkrauts; von J. Liebig . . 113
Ueber einige Cyanverbindungen; von A. Bette 115
Beobachtungen über die Löslichkeit gewisser Oxyde und Metallsalze in Auflösungen von salzsaurem und salpetersaurem Ammoniak; von R. M. Bret 132
Zusammensetzung des Cyanmethylen-Aethers; von Thomas Richardson 138
Ueber die Hemmung der Platinwirkung durch Gase; von W. C. Henry 140
Ueber Kohlenstoffkalium und einen neuen Doppelt-Kohlenwasserstoff; von E. Davy 144
Versuch einer Erklärung des Verhaltens der Salpetersäure zu den oxydirbaren Metallen; von A. Mousson 147
Ueber die Producte der trockenen Destillation des Harzes; von Pelletier 150
Ueber Sodafabrikation; von F. E. Siemens 155
Ueber die Fabrikation der knallsauren Salze, und die Mittel, sie möglichst unschädlich zu machen; von Chevallier . 157
Darstellung des Cyaneisenkaliums im Grossen 160
Talgäther, mit gemeinem Aether und Holzäther 168
Ueber den Rohrzucker und eine neue Säure, aus der Einwirkung der Alkalien auf den Stärkezucker; von E. Peligot 169

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte. Pharmacognosie.

Ueber die Abkunft und Zusammensetzung des Gummigutts (Cambogiums), nebst einer Untersuchung verschiedener analoger fester Pflanzensäfte; von Robert Christison 172
Thee-Oel. 205

Dritte Abtheilung.

Toxicologische Chemie

Beschreibung eines neuen Verfahrens, um kleine Quantitäten Arsenik von den Substanzen abzuscheiden, womit er gemischt ist; von James Marsh 207
Zusätze zu Marsh's Verfahren, den Arsenik zu entdecken . 217

Digitized by Google

Seite

Vierte Abtheilung.

Apparate. Miscellen.

Wasserstoffgaslampe ohne Hahn; von F. Mohr 228
Der englische Blasebalg 231
Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Paris 234
Analyse des milchsauren Zinkoxyds 238
Blutegelbisse zu stillen 238
Schreiben, das Donium betreffend 239
Korkbohrer 240

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Ueber die Bereitung des Eupions; von H. Hess 241
Ueber den Chlorcyan-Aether und das chlorcyansaure Methylen; von Aimé 254
Wirkung des salpetersauren Alkohols auf Jod und Brom, und des salpetersauren Methylenbihydrats auf die nämlichen Körper; von Aimé 258
Ueber die Zusammensetzung der Erdharze; von Boussingault 261
Ueber das Krystallwasser des Natron-Alauns; von Graham 269
Untersuchung einer hydropischen Flüssigkeit; von Marchand 270
Beiträge zur Kenntniss des Arseniks und seiner Verbindungen; von Fr. Simon 271
Ueber den Ozockerit von dem Berge Zietrisika in der Moldau; von J. Malagutti 286

Zweite Abtheilung.

Arzneimittellehre. — Reformen. — Revision chemisch-pharmaceutischer Operationen.

Einige Worte über die Unsicherheit mehrerer Arzneimittel und die Verminderung ihrer Anzahl; von Fischer . . . 299
Ueber Anwendung einiger Arzneimittel; von E. Soubeiran 319
Ueber Aqua mercurialis simplex s. ad Vermes; von Wiggers 327
Ueber die pharmaceutische Bereitung des Amygdalins . . . 329
Bereitung des Aquae Amygdalarum amararum, mit Berücksichtigung der im XXII. Bande dieser Annalen mitgetheilten Beobachtungen; von F. Mohr 332
Liquor Kali caustici, ohne Filtration bereitet; von F. Mohr 337

Digitized by Google

Seite

Dritte Abtheilung.

Apparate. — Chemische Manipulation. — Miscellen.

Apparat zur Fabrikation von gashaltigen Wässern, schäumenden Weinen und allen anderen mit kohlensaurem Gase zu sättigenden Flüssigkeiten; von Chaussenot dem älteren in Paris 343
Vom Filtriren 352
Fässer öldicht zu machen 356
Verstreichen der Fugen bei gusseisernen Oefen 357
Neue Behandlung des Caoutchuks 358
Thierische Kohle aus ausgesottenen Knochen 364
Hautpomade (Cold cream) 364
Roth- und Grünfeuer für Theater 365
Hochofengebläse mit heisser Luft 367
Rubefaciens 567

Digitized by Google

Anzeige.

Die Zweige der Naturwissenschaft, welche in das Gebiet der Annalen einschlagen, sind so umfassend und mannigfaltig, dass eine gewissenhafte und sorgfältige Redaction die Mitwirkung und Hülfe mehrerer Personen in Anspruch nimmt. Da Herr Medicinalrath Merck durch seine vielfachen und überhäuften Berufsgeschäfte verhindert ist, directen thätigen Antheil an den Redactionsgeschäften zu nehmen, und ich es für meine Pflicht hielt, keine gerechte Anforderung unbefriedigt zu lassen, so habe ich mich bemüht, Hrn. Dr. Mohr in Coblenz, dessen gründliche Kenntnisse in den Naturwissenschaften und der Pharmazie für seine künftigen Leistungen Bürgschaft sind, für die Redaction des rein pharmazeutischen Theils der Annalen zu gewinnen. Diess ist schon seit Anfang dieses Jahrgangs geschehen, und ich glaube mich der Hoffnung hingeben zu können, dass das Journal seit dieser Zeit an seinem Gehalte nicht verloren hat. Hr. Dr. Mohr redigirt schon seit einigen Jahren mit Beifall eine von dem Gewerbeverein in Coblenz ausgehende Zeitschrift, und ist der Verfasser des in den Annalen von 1836 abgedruckten Jahresberichtes.

Dr. Justus Liebig.

Um das von Hrn. Prof. Liebig ausgesprochene Vertrauen zu rechtfertigen, werde ich mit vermehrtem Eifer fortfahren, meine Kräfte dem Interesse des Journals zu widmen. Ich ergreife zugleich die Gelegenheit, die Nachsicht der Leser für einige in den ersten Heften dieses Jahrganges eingeschlichene Fehler in Anspruch zu nehmen. Bei der Uebernahme der Redactionsgeschäfte war es augenblicklich unmöglich, andere laufende Beschäftigungen, worunter Vorträge über Physik und Chemie, in der Art zu beseitigen oder abzubrechen, dass ich mich einzig der Redaction des Journals hätte widmen können.

Diess sowohl, als die durch Verlegung des Druckortes hinzukommende Unbekanntschaft der Setzer mit chemischem Satze, sind die Ursachen eines Uebelstandes, welchen ich in Zukunft mit der grössten Sorgfalt zu vermeiden bemüht seyn werde.

Dr. Friedrich Mohr.

Digitized by Google

ANNALEN DER PHARMACIE.

XXIII. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Neue Untersuchungen über das entzündliche Platinchlorür;

von *W. C. Zeise*.

Das entzündliche Platinchlorür bildet sich, wie ich diess in meiner lateinischen Abhandlung: De chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus, 1830 [1]) zeigte, durch Einwirkung des Platinchlorürs auf Alkohol. Meine analytischen Untersuchungen über die Verbindungen dieses Körpers mit Chlorkalium und Chlorammonium führten mich dahin, sie als aus 2 At. Platinchlorür mit 1 At. Aetherin (C_4 H_8) bestehend zu betrachten.

Einige Jahre nachher suchte Hr. Liebig eine andere Hypothese geltend zu machen, nach welcher das entzündliche Chlorür als eine Aetherverbindung betrachtet werden muss, d. h. es enthielte 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff mehr, als ich angenommen hatte.

Die Abhandlung des Hrn. Liebig, welche über diesen Gegenstand handelt [2]), sucht darzuthun, dass der Aether

[1]) Magaz. f. Pharm. B. XXXV. S. 108.

[2]) Annal. d. Pharm. B. IX. S. 1.

Digitized by Google

das Oxyd eines hypothetischen Radicals, des Aethyls, ist, und nicht, wie andere Chemiker annehmen, eine Verbindung des Aetherins mit Wasser; man kann nicht zweifeln, dass sich Hr. Liebig den Betrachtungen über das entzündliche Chlorür nur angeschlossen hat, um zu sehen, ob seine Zusammensetzung nicht mit der von ihm aufgestellten Theorie über die Constitution des Aethers und des Alkohols übereinstimme.

Hr. Liebig glaubt in meiner eigenen Arbeit Beweise zu finden, dass die Platinverbindung Aether, und nicht bloss Aetherin, enthalten müsse. Ich selbst, sagt er, habe angeführt, dass das getrocknete Salz Feuchtigkeit gebe, wenn man es zum Schwarzwerden erhitze; als seine eigene Beobachtung fügt er hinzu, dass die Feuchtigkeit nichts anders als Wasser zu seyn scheine. Indem er nun überall das Mittel von meinen Analysen nimmt, findet er, dass die Resultate sehr gut mit der Theorie übereinstimmen, nach welcher die Verbindung Aether enthält. Endlich erklärt er, dass die Verbindung des entzündlichen Chlorürs mit Chlorkalium die einzige sey, die sich hinreichend rein zu einer genauen Analyse darstellen lasse; Hr. Liebig lässt aber den Leser ungewiss, ob ihn die Erfahrung direct zu diesem Resultat führte, oder ob er es supponirt, weil die Verbindung des entzündlichen Chlorürs mit Chlorammonium und die mit Ammoniak, das Platin in einem Verhältniss gaben, welches nur mit der Theorie übereinstimmt, die das entzündliche Chlorür als eine Aetherverbindung betrachtet.

Obschon ich mich gewissermassen geschmeichelt fühlen konnte, durch die Genauigkeit, die man vielleicht im Anfang meinen Untersuchungen zuschrieb, so wie durch die verbindlichen Aeusserungen des Hrn. Liebig

Digitized by Google

über diesen Gegenstand, so zweifelte ich nichts desto weniger sogleich an der Richtigkeit seiner Meinung.

Was die Resultate betrifft, welche sich aus den Mitteln der durch den Versuch gefundenen Quantitäten ergeben, so ist zu beachten, dass sie nicht so schlagend sind, als man glauben könnte, da die Zahlenunterschiede zum Theil zu gross sind, um gleich wahrscheinlich zu seyn; und gerade desshalb setzte ich sie isolirt aus, ohne das Mittel daraus zu berechnen; dass ich davon nicht einige weggelassen habe, geschah desshalb, weil ich die verschiedene Qualität des untersuchten Productes nicht verhehlen wollte.

Obgleich die Theorie von Hrn Liebig über diesen Gegenstand nicht fester begründet ist, als die meinige, so wurde sie nichts desto weniger von den meisten Chemikern in ihren Handbüchern befolgt. Es schien mir desshalb der Mühe werth, das Studium dieses Gegenstandes wieder aufzunehmen, in der Hoffnung, entscheidend dafür oder dagegen sprechende Resultate zu erhalten, und ich entschloss mich dazu um so mehr, als mehrere Chemiker von der Theorie über die Zusammensetzung des entzündlichen Platinchlorürs bei anderen sehr wichtigen Verbindungen Gebrauch gemacht hatten. Die Entdeckung des Aldehyds schien andererseits diesen Untersuchungen Interesse zu verleihen, da es wahrscheinlich war, dass die Bildung dieses Körpers die des entzündlichen Chlorürs begleite, und da dieser Umstand zur Erklärung der Wirkung des Chlorids auf Alkohol dienen konnte.

Beim Erhitzen des entzündlichen Chlorplatin-Chlorkaliums in einem Oelbade, fängt die Zersetzung des Salzes bei 181° an, so dass die das Glas berührenden

Digitized by Google

Theile schwarz werden, bei höherer Temperatur stösst das Salz den Geruch nach Salzsäure aus.

Ich trocknete nun 2,842 Grm. sorgfältig bereitetes Salz in einem trocknen Luftstrome; das Gewicht des Salzes betrug hernach 2,705 Grm. In einem geeigneten Apparate bis beinahe zum Rothglühen erhitzt, wobei völlige Zersetzung eintrat, bemerkte man keine Spur sich entwickelnder Feuchtigkeit.

Wenn also Hr. Liebig bei Zersetzung des Salzes durch Wärme Feuchtigkeit erhalten hat, so muss es vorher nicht hinlänglich getrocknet gewesen seyn, oder es ist die feuchte atmosphärische Luft nicht völlig ausgeschlossen gewesen. Der vorhin angeführte Versuch giebt für 100 Theile an der Luft getrockneten Salzes 4,820 Theile Wasser. Die in meiner angeführten Abhandlung beschriebenen Versuche lieferten Quantitäten von Wasser, welche 2 Atomen in dem als Aetherinverbindung betrachteten Salze entsprechen; hiernach musste ich für 100 Th. Salz 4,625 Th. Wasser erhalten haben. Obschon mir in dieser Beziehung keine weiteren Versuche nöthig schienen, so veranstaltete ich nichts desto weniger, behufs anderer Versuche, noch mehrere Austrocknungen.

a) 1,3475 Grm an der Luft getrockneten Salzes wurden im Sandbade auf 115° erhitzt, und 24 Stunden in den leeren Raum gebracht; das Gewicht betrug nun 1,2845 Grm., was auf 100 Th. krystallisirtes Salz 4,675 Th. Wasser beträgt.

b) 2,420 Grm. auf ähnliche Weise behandelten Salzes hinterliessen 2,309 Grm., was auf 100 Th. 4,587 Th. Wasser ausmacht.

c) 1,794 Grm. schön krystallisirten Salzes gaben 1,708 Grm. Rückstand, was in 100 Th. 4,794 Th. Wasser entspricht.

Digitized by Google

Das Mittel hieraus beträgt für 100 Th. Salz 4,719 Wasser. Ich schliesse hieraus, dass das aus 2 At. Platinchlorür, 1 At. Chlorkalium und 1 At. Aetherin bestehende Salz im krystallisirten Zustande 2 At. Wasser enthält, d. h. die Quantität, welche das Aetherin bedarf, um den Alkohol zu repräsentiren.

Ich komme nun zum wichtigern Theil dieser Untersuchungen, nämlich zur Bestimmung des Platins, welches mehr als die Hälfte in der Verbindung beträgt.

a) 1,2843 Grm. wasserfreien Salzes wurden mit einer hinlänglichen Quantität trockenen kohlensauren Natrons gemischt, zum Rothglühen erhitzt; das vollständig mit Wasser von allem Alkali und Chlorür befreite und geglühte Platin wog 0,680 Grm., was in 100 Th. wasserfreien Salzes 52,939 Th. Platin entspricht.

b) 1,535 Grm. wasserfreien Salzes vorsichtig für sich geglüht, hinterliessen 0,812 Grm. Platin, was für 100 Th. 52,90 Th. Platin beträgt.

Das Mittel aus beiden Versuchen entspricht für 100 Theile entzündlichen Chlorplatin - Chlorkaliums 52,919 oder beinahe 53 pCt.

Wäre das Salz nach Hrn. Liebig eine Verbindung von Aether, so betrüge sein Atomgewicht 4752,527, und der Versuch müsste nur 51,89 pCt. Platin geben; ist es aber eine Aetherinverbindung, so beträgt sein Atomgewicht 4640,0484 und die Rechnung giebt 53,15 pCt. Platin. Es ist also ganz klar, dass man von beiden Theorien der meinigen den Vorzug geben muss.

Die Bestimmung des Chlors mittelst salpetersauren Silberoxyds lieferte von 2,561 Grm. wasserfreien Salzes 2,975 Grm. geschmolzenes Chlorsilber, was 28,6593 pCt. Chlor entspricht. Nach der Theorie von Hrn. Liebig dürfte man nur 27,933 pCt. Chlor erhalten, während im

Digitized by

Gegentheil die von mir angenommene Zusammensetzung 28,6193 pCt. Chlor ergiebt.

Zur Bestimmung des Gewichts des Chlorkaliums wurde bei 2 Versuchen der Rückstand nach dem Verbrennen des Salzes gewogen. Nach Abzug des Gewichts des Platins erhielt man das des Chlorürs. Man muss aber zu starke Hitze vermeiden, um kein Chlorkalium zu verflüchtigen. 1,535 Grm. wasserfreien Salzes liessen 1,122 Grm. Rückstand, was 73,095 pCt. entspricht. Bei einem zweiten Versuche entsprach das Gewicht des Rückstandes 73,2435 pCt.

Wäre die Ansicht von Hrn. Liebig über die Zusammensetzung dieses Salzes die richtige, so würde das Gewicht des Rückstands 71,51 pCt. betragen; nach der von mir angenommenen Zusammensetzung aber berechnet, ergeben sich 73,255 pCt., d. h. beinahe genau die durch den Versuch gefundene Quantität. Zieht man von dem Gewicht des Rückstandes die 52,90 pCt. Platin ab, welche der oben erwähnte Versuch ergab, so erhält man als Gewicht des Chlorkaliums nur 20,195 pCt. Die Berechnung ergiebt, in der Voraussetzung, dass das Salz nur Aetherin enthält, 20,1 pCt. Chlorür.

Das Mittel der durch den Versuch gefundenen Platinmenge (52,919), zu der Quantität des Chlorkaliums und der, zur Bildung von Chlorür mit der gefundenen Menge Platin, nöthigen Quantität Chlors, d. h. 20,195 + 19,0, hinzuaddirt, giebt 92,114; und wir erhalten für den Antheil des Salzes, der Aether oder Aetherin seyn muss, 7,886. Aber nach der Ansicht, dass es Aether ist, giebt die Berechnung 9,85, und wenn es nur Aetherin ist, so ergeben sich 7,6758 pCt.

Es war nun überflüssig, das Verhältniss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu erforschen, um das Uebergewicht der Theorie darzuthun, welche in dem entzündlichen

Digitized by Google

Chlorür Aetherin annimmt, vor der, welche darin Aether supponirt. Um aber die Analyse dieses Körpers in seinem vollkommen reinen Zustande zu vervollständigen, wurde die Untersuchung über die Quantität dieser beiden Elemente vorgenommen.

Das Mittel von zwei Verbrennungen des wasserfreien Salzes mittelst Kupferoxyds ergiebt für 100 Theile:

Kohlenstoff	6,4000
Wasserstoff	1,0708

Betrachtet man das Salz als eine Aetherinverbindung, so ergiebt die Berechnung:

Kohlenstoff	6,5892
Wasserstoff	1,0758

Nach diesen Resultaten bestehen also 100 Th. wasserfreies Salz aus:

Platin	52,9190
Kalium	10,6100
Chlor	28,6400
Kohlenstoff	6,4000
Wasserstoff	1,0708
	99,6398.

Der Verlust beträgt also nicht 1/2 pCt.

Nimmt man an, dass das vom Krystallisationswasser befreite entzündliche Chlorplatin-Chlorkalium aus

2	At.	Platin	2466,5200
1	-	Kalium	489,9160
6	-	Chlor	1327,9500
4	-	Kohlenstoff	305,7440
8	-	Wasserstoff	49,9180

besteht, so berechnen sich für 100 Theile Salz:

Platin	53,1572
Kalium	10,5584
Chlor	28,6193
Kohlenstoff	6,5892
Wasserstoff	1,0758

Digitized by Google

Es ist hiernach erwiesen, dass die von mir für diese Verbindung angenommenen Verhältnisse richtig sind, es ist unzweifelhaft, dass das krystallinische Salz zwei At. Wasser enthält, oder die Proportion, die zur Bildung des Alkohols aus Aetherin nöthig ist.

Was die chemische Constitution des isolirten entzündlichen Platinchlorürs betrifft, so lässt es sich ganz gut als eine Verbindung von 2 At. Platinchlorür mit 1 At. Aetherin betrachten, analog der Schwefelweinsäure, Xanthogensäure und anderen Verbindungen einer Sauerstoffsäure oder einer der ersten Ordnung correspondirenden Verbindung mit Aether, Aetherin oder einer andern Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff oder bloss von Kohlenstoff und Sauerstoff.

Die Natur der Xanthogensäure zeigt in der That, dass die Schwefelsäure der Schwefelweinsäure durch Schwefelkohlenstoff ersetzt werden kann, und die Naphthalinschwefelsäure und Benzinschwefelsäure stellen Verbindungen vor, in welchen der Aether durch eine Kohlenwasserstoffverbindung vertreten ist. Es ist gewissermaassen abnormer, dass der Aether eine Verbindung mit Schwefelkohlenstoff eingeht, als das Aetherin mit Platinchlorür verbunden zu sehen, da man die Verbindung des Chlorwasserstoffs mit Aetherin, oder den Chlorwasserstoffäther betrachten kann als correspondirend der Verbindung von 1 At. Platinchlorür mit 1 At. Aetherin, welche man in der durch das entzündliche Platinchlorür mit dem Chlorkalium oder einem andern basischen Chloride gebildeten Zusammensetzung annehmen muss; denn, wenn ein schwefelweinsaures Salz eine Doppelverbindung von 1 Atom Schwefelsäure mit 1 At. Aether plus einer Verbindung von 1 At. der Säure mit 1 At. einer Basis vorstellt, so kann man ohne Zweifel mit demselben Rechte die Ver-

Digitized by Google

bindungen des entzündlichen Platinchlorürs als eine Doppelverbindung von 1 At. Platinchlorür mit 1 At. Aetherin plus 1 At. Platinchlorür mit 1 At. basischem Chlorid betrachten. Es ist hierbei merkwürdig, dass das entzündliche Platinchlorür auch Verbindungen mit 1 At. Ammoniak, nach Art der Fluorüre des Borons und Siliciums einzugehen vermag.

In meinen früheren Untersuchungen schenkte ich der Einwirkungsart des Platinchlorids auf den Alkohol, bei der Bildung des entzündlichen Chlorürs, wenig Aufmerksamkeit. In dem bei der Bereitung dieses Körpers erhaltenen Destillate suchte ich, unter andern Producten, Chlorwasserstoffäther, und war überrascht, keine bemerklichen Spuren darin zu finden, obschon seine Bildung durch Chlorwasserstoffsäure (die bei dieser Arbeit in grosser Menge auftritt), und Alkohol, sehr wahrscheinlich war. Als ich aber nun einen Theil der, vorher durch Kalk von der Salzsäure befreiten Flüssigkeit mehreremal über Chlorcalcium rectificirte, fand ich sie so reich an Chlorwasserstoffäther, dass er sich, mit Wasser gemischt, oben abschied; er war leicht entzündlich und brannte mit intensiv grüner Flamme.

Der Geruch zeigte Aldehyd in dieser Flüssigkeit an, dessen Vorhandenseyn sich auch vollkommen bestätigte. Die flüchtigen Producte der Einwirkung des Platinchlorids auf Alkohol sind demnach, wie es scheint, nur Chlorwasserstoffsäure und Aldehyd; erstere bildet, bei Einwirkung auf Alkohol im Ueberschuss, den Chlorwasserstoffäther.

Die nach der Darstellung des entzündlichen Platinchlorürs in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit, enthält ausser diesem Körper, mehr oder weniger von einer Substanz, welche die Hauptursache ist, dass man das

Digitized by

entzündliche Platinchlorür nur schwierig direct aus dieser Flüssigkeit gewinnen kann. Man muss desshalb zu der Verbindung Zuflucht nehmen, welche es mit Chlorkalium oder Chlorammonium eingeht, woraus man es mittelst Platinchlorid abscheiden kann. Diese Substanz wird aber je nach verschiedenen Umständen in sehr verschiedenen Verhältnissen erhalten; es erzeugt sich z. B. viel weniger davon, wenn man verdünnten Alkohol, als wenn man absoluten anwendet; und wenn die Destillation fortgesetzt wird, bis der Rückstand Syrupconsistenz hat, so erhält man viel mehr davon, als wenn man die Destillation vor diesem Zeitpunkt unterbricht; hiernach ist es wahrscheinlich, dass diese Materie von der Zersetzung des schon gebildeten entzündlichen Chlorürs herrührt, oder dass wenigstens seine Bildung von der dieses Körpers nicht abhängt. Nimmt man bei der Einwirkung des Platinchlorürs auf Alkohol nur die Bildung von entzündlichem Platinchlorür, Chlorwasserstoffsäure und Aldehyd an, so fragt es sich, wie diese Einwirkung vor sich geht.

Das Platinchlorid ist $Pt\ Cl_4$; der Alkohol kann als eine Verbindung von 1 At. Aetherin, $C_4\ H_8$, mit 2 At. Wasser betrachtet werden; das entzündliche Platinchlorür besteht aus 2 At. Platinchlorür und 1 At. Aetherin und der Aldehyd lässt sich als eine Verbindung von 1 At. Aetherin mit 2 At. Sauerstoff betrachten. Die wahrscheinlichste Erklärung des Vorgangs scheint folgende zu seyn: 4 At. Chlor von 2 At. Platinchlorid bilden durch ihre Vereinigung mit 4 At. Wasserstoff von 2 At. Wasser (aus 1 At. Alkohol) Salzsäure: die freigewordenen 2 At. Sauerstoff verbinden sich mit einem At. Aetherin eines andern Atoms Alkohol, indem daraus 2 At. Wasser frei werden, zu Aldehyd; endlich vereinigt sich das durch den Verlust des Chlors aus dem Platinchlorid entstandene Platin-

chlorür mit dem Aetherin, welches aus 1 At. Alkohol, durch Abscheidung seines Wassers frei wurde, und bildet das entzündliche Chlorür.

Die Annahme, dass der Sauerstoff fähig ist aus dem Alkohol Wasser abzuscheiden, scheint allein in dieser Theorie etwas unzulässig zu seyn; allein man muss bei der Bildung des Aldehyds mittelst Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure die nämliche Hypothese annehmen, wenigstens wenn man den Alkohol als eine Verbindung von Aetherin und Wasser betrachtet: denn sonst müsste man annehmen, dass der Sauerstoff Wasserstoff an den Sauerstoff abtrete, was absurd seyn würde; es ist noch zu beachten, dass, wenn man die angeführte Zersetzungsweise missbilligt, man zugeben müsste, dass Platinchlorür von einem Atom Alkohol das Wasser abscheide, was weniger wahrscheinlich ist. Die Erzeugung des Chlorwasserstoffäthers muss einer, von den andern unabhängigen Einwirkung zugeschrieben werden; sie hängt einfach von dem Umstand ab, dass man ohne seine Bildung ein Gemische von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol nicht destilliren kann.

Betrachtet man den Alkohol als Aethyloxyd, oder als Aether + Wasser, so kann man annehmen, dass die 4 At. Chlor sich mit 4 At. Wasserstoff von 2 At. Aether vereinigen, und 1 At. freigewordenes Aetherin sich mit Platinchlorür verbindet, während das andere At. Aetherin sich der 2 At. Sauerstoff des zersetzten Aethers bemächtigt, und so Aldehyd bildet.

Gelegentlich gebe ich hier noch an, dass ich vermittelst Goldchlorid und Alkohol keine dem entzündlichen Platinchlorür analoge Verbindung erhalten habe.

(Annal. de Chim. et de Phys. T. LXIII. p. 411. Auszug.)

Digitized by

Ueber die Aethertheorie, in besonderer Rücksicht auf die vorhergehende Abhandlung Zeise's;

von *Justus Liebig.*

In Beziehung auf die Zusammensetzung, welche ich in einer früheren Arbeit (d. Annalen Bd. IX.) den Zeiseschen Salzen zugeschrieben habe, will ich zur klareren Uebersicht seine Analysen, aus denen sie gefolgert ist, mit seiner theoretischen Ansicht nochmals zusammenstellen.

	Zeise's Analysen.	Meine Berechnung nach der Formel $C_4H_{10}O + 2PtCl_2 + Cl_2K$.	nach Zeise's Formel.
Platin	34,179	34.89	33,157205
Chlor	18,361	18,62	19,079542
Chlorkalium	20,059	19,62	20,098197
Kohlenstoff	6,662	6,44	6,589242
Wasserstoff	1,514	1.31	1,075816
Sauerstoff	2,420	2.10	0,000000

Die mit der ängstlichsten Genauigkeit von Zeise beschriebenen Analysen als richtig angenommen, bedarf es nur eines Blickes auf diese Zahlen, um die Ueberzeugung zu fassen, dass meine Berechnung der wahre theoretische Ausdruck seiner Resultate ist, während zu gleicher Zeit augenscheinlich der Formel von Zeise eine blose Vermuthung zum Grunde liegt.

Mit einer noch gesteigerten Aengstlichkeit sucht nun Hr. Zeise in der vorstehenden Arbeit meine Ansicht über die Zusammensetzung dieser Salze zu widerlegen; und es gelingt ihm in der That mit einer Liebe zur Wahrheit, wofür ihm die Wissenschaft Dank schuldig ist, den

Digitized by Google

Beweis zu führen, dass alle Data seiner früheren Analysen vollkommen falsch sind. Hr. Zeise hat bei seiner Arbeit einen Weg eingeschlagen, den ich bei organischen Untersuchungen nicht für den halte, welcher zum Ziele führt. Er hat ein neues Salz entdeckt, seine Eigenschaften beschrieben, die Analyse desselben mit aller Sorgfalt, und Hülfsmitteln, welche der Chemie nur zu Gebote stehen, unternommen, und hält sich nun für hinreichend unterrichtet, um über die Constitution des Salzes eine Ansicht zu entwickeln; er stellt mehrere Erklärungen auf und wählt darunter eine, welche seinen individuellen Ansichten am meisten zusagte. Diess ist nicht der Gang der heutigen Chemie. In der Ungewissheit, die uns eine Analyse über die Art lässt, wie die Elemente einer Verbindung geordnet sind, gehört es zur Hauptaufgabe des Chemikers, wenn er sich zur Aufstellung einer Theorie entschliesst, dass er Gründe entwickelt, welche allen Ansichten, bis auf eine einzige, die Thüre schliesst. Der analysirte Körper erleidet unter allen Umständen mit irgend einem andern zusammengebracht, eine Zersetzung; es ist die positivste Stütze der Analyse, wenn die Producte der Zersetzung und ihre Zusammensetzung in einer bestimmten nachweisbaren Beziehung zu der Zusammensetzung des Körpers stehen, aus dem sie entstanden sind. Wenn dieser Beweis nicht geführt werden kann, so bleiben uns allerdings nur Meinungen, und nichts war leichter, als den einen oder andern von Zeise's vielfältigen Schlüssen zur Entscheidung zu bringen. Das Verhalten einer Verbindung gegen Kali und eine Menge nach Willkühr gewählter Agentien zeigt ohnstreitig, dass sie eigenthümlicher Natur ist, aber zu dieser Ueberzeugung bedurfte es keiner Versuche; ich gebe aber zu, dass sie von ausgezeichnetem Nutzen gewesen wären, wenn die Erscheinungen, die sie

darboten, als Leitfaden gedient hätten, um zu einer bestimmten Ansicht zu gelangen. Alles dieses ist in Hrn. Zeise's Arbeit vernachlässigt worden, das Verhalten der Verbindung gegen andere ist beschrieben, aber nur beschrieben worden; er hatte sich seine Ansicht gebildet, ehe er an die Versuche kam; alles was sie sagten, ist gesehen worden, allein sein Ohr ist gegen ihre Sprache verschlossen gewesen.

In meinen früheren Bemerkungen über die Analysen des Hrn. Zeise habe ich eine Discussion über diese Salze vermieden, und zwar aus den Gründen, die ich eben entwickelt habe; um eine positive Ansicht durchzuführen, fehlte seiner Arbeit die Hauptstütze, nämlich die Untersuchung einiger Zersetzungsproducte; sie fehlen in diesem Augenblicke noch, und nach wie vor befinden wir uns auf dem Felde der Hypothesen.

Wenn ich in dem Folgenden unternehme, die Versuche von Zeise zu interpretiren, so geschieht es mit der ausdrücklichen Erklärung, dass ich damit eine gründlichere Erörterung herbeizuführen wünsche; es ist unzweifelhaft der Wissenschaft und allen Chemikern sehr gleichgültig, welche von unsern Ansichten die richtige ist; es handelt sich nicht darum, ich wiederhole es, wer von uns beiden Recht hat, wenn wir als Endresultat nur die Wahrheit erfahren. Die Aethertheorie, welche ich für die richtige halte, wird nicht im Mindesten gefährdet, selbst wenn diese Verbindungen einen Kohlenwasserstoff $C_4\ H_8$ enthalten; sie treten aus der Reihe der Aethylverbindungen heraus und gehören jedenfalls einer andern an.

Ehe ich mich damit beschäftige, meine Ansicht über die Constitution der Zeise'schen Salze darzulegen, will ich einige Gründe anführen, die mich an der Richtigkeit von Zeise's Formel zweifeln lassen, ich will zur leich-

Digitized by Google

teren Verständigung seine Analyse und Formel hier nochmals neben einanderstellen.

	Zeise's Analyse.	Zeise's Formel.
		$Pt_2\ K\ Cl_6\ C_4\ H_8$
Platin	52,9190	53,1372
Kalium	10,6100	10,5584
Chlor	28,6400	28,6193
Kohlenstoff	6,4000	6,5892
Wasserstoff	1,0708	1,0758
	99,6398	100

Diese Zahlen sind dem ersten Anblicke nach so übereinstimmend als möglich, so sehr für die theoretische Formel sprechend, dass sie jeden Zweifel auszuschliessen scheinen, und dennoch glaube ich, dass die Formel nicht richtig ist. Meine Gründe sind von der Art, dass sie die nämliche Ueberzeugung die ich hege, einem jeden Chemiker einflössen werden, aber immer nur in der Voraussetzung, dass die letzteren Analysen von Zeise richtig sind; denn, sind die von ihm gegebenen Zahlen wieder falsch, so sind damit meine Folgerungen aufgehoben.

1. Grund. *Die Chlorbestimmung ist falsch, wenn die Formel von Zeise richtig ist; oder der Körper enthält mehr Chlor, als gefunden worden ist, und in diesem Fall ist die Formel falsch.*

Jeder Chemiker, welcher einige Erfahrung in dieser Art von Arbeiten hat, wird zugeben, dass die Bestimmung des Chlors mit grösserer Schärfe und Sicherheit gemacht werden kann, als wie die Bestimmung aller anderen Elemente; das geschmolzene Chlorsilber ist nicht hygroscopisch; nie wird hierbei ein Ueberschuss, in den meisten Fällen ein kleiner Verlust erhalten. Ich finde es desshalb sehr auffallend, dass Herr Zeise nicht allein keinen Verlust, sondern einen Ueberschuss erhalten hat; er beträgt aller-

Digitized by Google

dings nicht viel, allein es ist mehr als die Formel verlangt. Bei Zeise's mit aller erdenklichen Sorgfalt zum zweitenmale angestellten Analysen schliesse ich desshalb, dass der Körper mehr Chlor enthalten muss, dass mithin die Formel nicht richtig ist.

2. Grund. *Zeise hat weniger Wasserstoff gefunden als seine Formel verlangt*; ich halte desshalb die Wasserstoffbestimmung für unzuverlässig. Diese Behauptung sieht, wie ich mir leicht denken kann, bei allen, die in organischen Analysen nicht geübt sind, einer Subtilität sehr ähnlich und ich will mich in dieser Hinsicht zu rechtfertigen suchen.

Bis in diesem Augenblicke sind wohl einige Hunderte organischer Analysen von den verschiedensten Chemikern mit aller erdenklichen Sorgfalt gemacht worden; wer auch die Mühe sich geben will, diese Analysen zu betrachten, wird sehen, dass in allen der Wasserstoff etwas höher ausgefallen ist als die theoretische Zusammensetzung erfordert.

Dieser constante Fehler beträgt in guten Analysen nicht über 0,2 pCt. Wasserstoff. Es ist eine allgemein verbreitete Meinung, dass dieser Fehler von der ausnehmenden Schwierigkeit herrührte, das Kupferoxyd, nachdem die Mischung in die Verbrennungsröhre gebracht worden, selbst durch Anwendung einer Luftpumpe und einer erhöhten Temperatur wieder absolut von aller hygroscopischen Feuchtigkeit zu befreien. Ich weiss gewiss, dass Herr Zeise überzeugt ist durch Vermeidung des berüchtigen Korkstöpsels und durch Anwendung der Verbindungsweise des Hrn. Berzelius diesem Fehler vollkommen begegnet zu haben; allein bei näherer Betrachtung der Analysen des Hrn. Mitscherlich wird er diesen Ueberschuss selbst in der Analyse des Benzins

Digitized by Google

oder Benzols, die der Natur des Körpers nach mit beinahe absoluter Genauigkeit gemacht werden kann, wiederfinden. Alle Bemühungen diesen Fehler gänzlich zu vermeiden, sind aus dem Grunde vergeblich gewesen, weil man bis jetzt eine Quelle desselben ganz ausser Acht gelassen hat. Diese Quelle ist das gewöhnliche geschmolzene Chlorcalcium. Ich bitte Hrn. Zeise sein geschmolzenes Chlorcalcium in Wasser aufzulösen und ein Stück Curcumapapier hineinzutauchen: er wird finden, dass es stark gebräunt, und geröthetes Lakmuspapier in derselben Flüssigkeit wieder blau wird; ich bitte ihn ferner etwas kohlensaures Gas in diese Auflösung hineinzuleiten, und ehe noch 4 Blasen hindurch gegangen sind, wird, ohne dass sich ein Niederschlag gebildet hat, alle alkalische Reaction verschwunden seyn.

Dasselbe geht in der Chlorcalciumröhre bei organischen Analysen vor; nur von der Absorption einer kleinen Menge Kohlensäure rührt ein Theil dieses constanten Mehrbetrages in dem Wasserstoff her. Wenn bei dem Schmelzen des Chlorcalciums zuletzt, vor dem Ausgiessen, nicht etwas Salmiak in die flüssige Masse geworfen, oder wenn nicht bloss ausgetrocknetes Chlorcalcium angewendet wird, so kann dieser von der Kohlensäure herrührende Ueberschuss, welcher 0,1 bis 0,12 pCt. beträgt, nicht vermieden werden.

Bei Verbrennungen chlorhaltiger Körper ist ein grösserer Ueberschuss der leichten Verflüchtigung von Kupferchlorür wegen, von ganz gewöhnlicher Erfahrung.

Herr Zeise wird aus dem Vorhergehenden die Ueberzeugung gewinnen, dass bei Verbrennung seines an Chlor reichen Salzes, wenn es in der That 1,0758 pCt. Wasserstoff enthält, jedenfalls im Minimo 1,1758 und im Maximo 1,2758 Wasserstoff erhalten werden müs-

sen, in keinem Fall weniger als 1,0858, so wie er in der That bekommen hat; beiläufig bemerkt, wird er die weitere Erfahrung machen, dass ein trockener Korkstöpsel nicht schlechter, aber auf der andern Seite unendlich bequemer ist, als das Ausziehen der Verbrennungsröhre zu einem Gänsehals, mit Anwendung einer noch hygroscopischeren Substanz, nämlich der Caoutschukröhre, welche, wie ich in der neusten Zeit erfahre, von den Anhängern dieser Verbindungsmethode mitgewogen wird.

Nimmt man nun an, dass Hrn. Zeise's Analyse mit dem gewöhnlichen Fehler bei organischen Analysen, nämlich mit 0,2 pCt. Ueberschuss in dem Wasserstoff behaftet ist, so kann sein Körper nicht über 0,8758 pCt. Wasserstoff enthalten.

Hr. Zeise hat unbestreitbare Ursache mich zu fragen, warum ich bei meiner ersten Berichtigung seiner Analyse den Wasserstoffgehalt zu 1,31 pCt. angenommen habe, da doch das Mittel von 6 Analysen ebenfalls nicht mehr als 1,314 pCt. gegeben hat: aus den eben entwickelten Gründen hatte ich nämlich die theoretische Zahl um 0,2 pCt. niedriger machen müssen.

Die Ursache liegt in Zeise's Analysen und nicht in der Geltendmachung einer Meinung, wie er vielleicht verführt ist zu glauben. Diese Analysen weichen nämlich von einander so sehr ab, wie diess nicht leicht bei solchen, welche Zutrauen in Anspruch nehmen, vorkommt. Ich will die Maxima und Minima nebeneinander stellen, damit diess deutlicher werde.

Maxima von 3 Analysen.	Minima von 3 Analysen.
1,53259	1,19870
1,64035	1,04169
1,42120	1,05310

Bei guten Analysen darf die Differenz nicht über einen Atom Wasserstoff betragen; bei den oben stehenden

Digitized by Google

differirt aber das Minimum von dem Maximum auf das Atomgewicht des Körpers berechnet, nahe um 5 Atome Wasserstoff; hier hört natürlich jede Auswahl auf: ich musste mich begnügen, das Mittel von allen zu nehmen, was denn auch geschehen ist, ohne auf eine weitere Discussion einzugehen.

Hr. Zeise geht in seinen Arbeiten von dem Gesichtspunkte aus, dass man mit Wahrhaftigkeit und Aufrichtigkeit alle seine Versuche beschreiben und angeben müsse, grade so wie man sie erhalten habe, selbst die, an deren Richtigkeit man zu zweifeln Ursache habe; desshalb hat er denn auch diejenigen Wasserstoffbestimmungen mitgetheilt, die seine theoretische Formel weit übersteigen.

Diese Art wissenschaftliche Arbeiten mitzutheilen, lässt sich nicht geradezu verdammen; aber ich bin der Meinung, dass es bei der Beschreibung von Versuchen eine gewisse Grenze giebt, die man nicht, ohne der Hauptsache zu schaden, überschreiten darf, und dass die Hauptaufgabe derselben nicht in der Anstellung und Beschreibung von Analysen liegt. Wir, die wir nämlich die Analysen nicht selbst angestellt haben, können den relativen Werth jeder einzelnen nicht beurtheilen; eine gilt uns für so wichtig als die andere, und wenn die Differenzen derselben zu gross sind, so bleiben wir über den wahren Gehalt in Uegewissheit. Alles diess kann nur der Analytiker selbst entscheiden, denn er weiss genau, welcher Analyse er Zutrauen schenken muss und welcher nicht; sind Fehler irgend einer Art während der Operation vorgefallen, so muss er das Resultat verwerfen; wir können es nicht, weil uns die Fehler unbekannt geblieben sind; er muss die Spreu von den Körnern scheiden und uns nicht beide zusammengemischt vorlegen. Um nicht miss-

Digitized by

verstanden zu werden, will ich als Beispiel einige Analysen von Zeise hier anführen.

Auf S. 526 und 527 seiner älteren Abhandlung in in Pogg. Annalen beschreibt Hr. Zeise eine Wasserstoffbestimmung mit Kupferoxyd auf zwei Seiten; alle Vorsichtsmaassregeln, die ein genaues Resultat verbürgen, sind angegeben, das erhaltene Wasser entsprach 1,53259 pCt. Wasserstoff. So weit lässt sich gegen diese Bestimmung nichts sagen, allein in dem nämlichen Versuch wurde der Kohlenstoff dem Volumen nach bestimmt und in dem erhaltenen Gas fand Zeise entzündliches Gas nahe wie einfach Kohlenwasserstoff zusammengesetzt; dieser Wasserstoff entging der Bestimmung und die ganze Analyse musste, wie es sich von selbst verstand, verworfen werden. Was bezweckt er nun mit der detaillirten Beschreibung aller Vorbereitungen und Vorsichtsmassregeln, wenn das Resultat falsch war??

Hr. Zeise hat ferner den Wasserstoff durch Glühen des Salzes mit Platinchlorür zu bestimmen gesucht; nach einer theoretischen Voraussetzung sollte das Chlor des Platinchlorürs nämlich, der in dem Platinsalz enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindung allen Wasserstoff entziehen, und aus dem Volumen der gebildeten Chlorwasserstoffsäure liess sich der Wasserstoff berechnen; es wurde aber in dem Versuche kein reines chlorwasserstoffsaures Gas gebildet, sondern es enthielt $^1/_9$ brennbares Gas, in dem Hr. Zeise ohne nähere Untersuchung 2 Vol. Wasserstoff annimmt; dieser Versuch musste aber wie der vorhergehende verworfen und seine Mittheilung unterdrückt oder höchstens nur mit zwei Worten berührt werden. Wenn man drei von Zeise's Wasserstoffbestimmungen auf diese Weise geradezu ausschliessen muss, so bleiben nur drei andere, welche in Procenten 1,640, 1,1987

Digitized by Google

und 1,04169 Wasserstoff geben; in der vorstehenden Arbeit erhielt Hr. Zeise in zwei neuen Operationen 1,0708 Wasserstoff, was mit dem Minimum der älteren sehr nahe stimmt. Diese drei Bestimmungen, welche man für die richtigsten halten muss, geben weniger Wasserstoff, als die Theorie voraussetzt; mit dem Ueberschuss an Chlor, den seine Analysen wie oben bemerkt, ebenfalls ergeben haben, wird meine Folgerung, dass die von Hrn. Zeise gegebene Formel zum allerwenigsten zweifelhaft ist, nicht unbegründet erscheinen.

Unsere Vorstellung über die Constitution einer Verbindung, muss, wie sich von selbst versteht, aus der Art und Weise hervorgehen, wie die Verbindung sich gegen andere verhält, deren Constitution bekannt ist; entweder sind die sich darbietenden Erscheinungen ähnlich dem Verhalten von bekannten Körpern, oder sie weichen davon ab. Unsere Theorien müssen, wenn sie nicht der blosse Ausdruck einer individuellen Meinung seyn sollen, diese abweichenden Erscheinungen erklären, und von diesem Gesichtspuncte ausgehend, will ich nun versuchen meine Ansicht über die Constitution von Zeise's Platinverbindungen zu entwickeln.

Das Platinsalz ist nach Zeise's individueller Ansicht aus ölbildendem Gas und Platinchlorür nach der Formel

$$C_4\ H_8 + 2P_2\ Cl_2$$

zusammengesetzt.

Wenn aber eine Auflösung dieser Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird, so wird nur ein Theil des Chlors gefällt, ein anderer bleibt neben überschüssigem Silbersalz in Auflösung; beim Erhitzen erfolgt eine neue Zersetzung und Fällung von allem Chlor.

Zeise bemerkt hierzu S. 510 seiner älteren Abhandlung: «*Hieraus erhellt, dass in dieser Verbindung ein Theil*

Digitized by

des Chlors auf eben die Weise wie in den Chlormetallen enthalten ist, ein anderer Theil aber auf die Art, wie in dem Chloräther oder Chlorwasserstoffäther.» Zwei Zeilen später sagt derselbe ebenfalls in gesperrter Schrift: «*demnach wird es wahrscheinlich, dass das entzündliche Chlorid eine Verbindung ist von Chlorkohlenwasserstoff mit* (einem neuen) *Platinchlorid.*»

Dieses Verhalten zur Grundlage aller übrigen Folgerungen angenommen, kann das Platinsalz betrachtet werden, als Aldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Chlor und das Wasser durch ein neues Platinchlorid vertreten ist.

Aldehyd	$C_4\ H_6\ O + H_2\ O.$
Chlorwasserstoffsaures Chlor-Aldehyden (Oel des ölb. Gases)	$C_4\ H_6\ Cl_2 + H_2\ Cl_2$
Zeise's Platinsalz . .	$C_4\ H_6\ Cl_2 + Cl_2\ P_2$

Diese Platinverbindung verhält sich gegen andere Chlormetalle wie eine Säure; ihre Verbindung mit Chlorkalium würde folgende procentische Zusammensetzung nach der Formel $C_4\ H_6\ Cl_6\ P_2\ \underline{K}$ haben:

	Theorie.	Zeise's Analyse.
2 At. Platin	53,500	52,9190
1 — Kalium	10,586	10,6100
6 — Chlor	28,696	28,6400
4 — Kohlenstoff	6,607	6,4000
6 — Wasserstoff	0,809	1,0708

Wenn man sich erinnert, was ich über die Bestimmung des Wasserstoffs gesagt habe, so wird man die Uebereinstimmung in dem Resultate des Versuches mit dem der Theorie so vollkommen finden, als sich bei Bestimmung so vieler Elemente erwarten lässt, und ist in der Bestimmung des Kaliums ein Fehler, indem etwas zu

Digitized by Google

viel erhalten wurde, so trifft diess sowohl die Formel von Zeise, als die meinige.

Diese Formel setzt die Existenz eines unbekannten Platinchlorürs $P_2 Cl_2$ voraus, und diess ist allerdings das einzige was in derselben hypothetisch ist; wenn aber nicht alles Chlor mit Platin verbunden in dem Platinsalz enthalten ist, so ist die Existenz einer niedern Chlorstufe nicht in Frage zu stellen, selbst wenn sie nur in dieser einzigen Verbindung enthalten wäre und sonst auf keine Art dargestellt werden könnte. Ich kenne aber einige Erscheinungen, die das Bestehen eines niedern Chlorürs und demzufolge einer niedern Oxydationsstufe, als die bekannten sind, wahrscheinlich machen. Ich bitte Hrn. Zeise eine von freier Säure, namentlich von Salpetersäure befreite Auflösung des Platinchlorids PCl_4 mit schwefliger Säure zu sättigen; er wird beim Zusatz von Ammoniak folgende Erscheinungen beobachten. Die frisch gesättigte Auflösung giebt mit Ammoniak einen gelben Niederschlag von gewöhnlichem Platinsalmiak; wenn die Mischung 6 bis 8 Stunden stehen gelassen wird, so ist die Farbe tief dunkelbraun geworden und Zusatz von Ammoniak bewirkt jetzt die Bildung eines grünen krystallinischen Niederschlages, welcher das Platinchlorür-Ammoniak ($PCl_2 + N_2 H_6$) darstellt. Wird aber die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, oder bleibt sie längere Zeit sich selbst überlassen, so verliert sie gänzlich ihre Farbe, ohne dass sich ein Niederschlag bildet, und Zusatz von Ammoniak bewirkt jetzt weder Färbung noch Trübung mehr. Wird die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit mit Weingeist vermischt, so schlägt sich ein blendend weisses krystallinisches Salz nieder, welches durch Auswaschen mit Weingeist völlig rein erhalten werden kann; es ist im Wasser sehr lös-

Digitized by

lich. Die farblose Auflösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der nicht die gewöhnliche Beschaffenheit des Chlorsilbers besitzt; sie wird durch kaustische Alkalien nicht gefällt, lösliche Schwefelmetalle bringen darin keinen Niederschlag hervor; wird nachher Salzsäure zugesetzt, so bildet sich ein Niederschlag von gelber Farbe, der beim Erhitzen dunkelbraun, zuletzt schwarz wird.

Hr. Zeise wird mit mir der Meinung seyn, dass das Verhalten dieses Salzes für eine neue Reihe von Platinverbindungen spricht, und, wenn von der Wirkung der schwefligen Säure auf die Zusammensetzung des Salzes ein Schluss gezogen werden darf, so scheint es, als ob sie eine niedere Oxydationsstufe des Platins enthielten, ähnlich in mancher Beziehung der Platinverbindung in Zeise's Salzen.

Die Entstehung von Zeise's Platinsalzen durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol, erklärt sich auf eine so einfache Weise, dass ich es für überflüssig halte, sie hier auseinander zu setzen.

Beim Schluss seiner Abhandlungen verbreitet sich Herr Zeise auf die herrschenden Meinungen über die Zusammensetzung der Aetherverbindungen und in Rücksicht darauf ist es hier der Ort nicht, gerade diejenige zu bekämpfen, welche Hr. Zeise annimmt, denn diess ist nicht mehr nöthig, sondern einige irrige Vorstellungen zu berichtigen, von denen sich viele Chemiker nicht loszumachen im Stande sind.

Das Phlogiston hat seine Vertheidiger gefunden, sie können dem ölbildenden Gas nicht fehlen, dessen Existenz von Niemanden bezweifelt wird. Wenn die Anhänger des ölbildenden Gases zurückblicken wollten auf den Ursprung der Theorie, der es zur Grundlage dient, so müssten sie

lächeln über die Leichtgläubigkeit, mit der man sich derselben hingegeben hat. Gay-Lussac, in Folge seiner Untersuchungen über die Volumverhältnisse der Gase, gab uns, in dem er die specifischen Gewichte des Aether- und Alkoholdampfes mit dem des ölbildende Gases und ihrer bekannten Zusammensetzung verglich, ein sehr anschauliches Bild derselben; er zeigte, dass der Alkohol als eine Verbindung von 1 Vol., der Aether als eine von 2 Vol. ölbildendem Gas mit 1 Vol. Wasser betrachtet werden kann. Diess ist in derselben Weise und Absicht geschehen, wie man heutzutage z. B. die Ameisensäure als eine Verbindung von 2 Vol. Kohlenoxydgas und 1 Vol. Wasserdampf, verdichtet auf 1 Vol., und die Essigsäure aus $^1/_2$ Vol. Kohlensäure und $^1/_2$ Vol. Essiggeist zusammengesetzt sich denkt, ohne mit diesen Formen bestimmte Ansichten über ihre Constitution zu verknüpfen; es sind Bilder, welche uns gewisse Zersetzungs- und Bildungsweisen anschaulich machen, und dazu dienen sie denn auch vortrefflich; bestimmte Vorstellungen über die Natur und Constitution der Verbindungen können daraus nicht gefolgert werden und aus dem Charakter der Ameisensäure und dem der Essigsäure schliessen wir mit einer der Gewissheit nahen Wahrscheinlichkeit, dass die erstere im möglichst entwässerten Zustande kein Wasser als solches und die letztere keinen Essiggeist enthält.

Zu einer Zeit, wo sich die organische Chemie noch in ihrer Kindheit befand, benutzten wir diese Vorstellungen über die Zusammensetzung des Alkohols und Aethers, um in unsern Vorlesungen eine bestimmte Beziehung zwischen beiden Körpern daran anzuknüpfen; die Zeit ist noch nicht lange vorübergegangen, wo die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure, deren Wirkungsweise, wie man jetzt weiss, eine ganz andere ist, das Räthsel der Bildung des

Aethers zu lösen schien. Zu einer consequenten Theorie wurde diese Betrachtungsweise erst durch die Arbeit von Dumas und Boullay über die zusammengesetzten Aetherarten erhoben. Diese Arbeit war die erste im Felde der neuen organischen Chemie, wo man versuchte, durch ein gemeinschaftliches Band eine Reihe von Körpern mit einander in Beziehung zu bringen; sie machte in dieser Hinsicht den Anfang der jetzigen Epoche und ist für die Geschichte der Chemie von Wichtigkeit. Warum überhaupt die Hrn. Dumas und Boullay dem Bild von Gay-Lussac bestimmte Formen und Leben gaben, warum sie seine Vorstellung zum Gesetz erhoben, diess beantwortet sich leicht aus der persönlichen Stellung junger Chemiker in einer grossen Stadt, die ihren Weg noch zu machen haben, gegen ältere, deren Wohlwollen darauf von Einfluss ist und für deren Meinung man Hochachtung fühlt und ausdrücken will. Ich will in dieser Beziehung nur an die Zeit erinnern wo Gay-Lussac und Thénard ihre Ansichten über die einfache Natur des Chlors entwickelten; es war keine Ueberzeugung, sondern nur ein Ausdruck der Hochachtung gegen ihren verehrten Lehrer Berthollet, welcher ihre Ansichten nicht theilte, was sie bewog zu erklären, dass die ältere Ansicht, nämlich die der oxydirten Salzsäure, Vorzüge vor der Chlortheorie besässe, wer die Verhältnisse in einer so grossen Stadt kennt, wird mich vollkommen verstehen und zugeben, dass Gay-Lussac und Thénard in England oder Deutschland lebend, sehr wahrscheinlich ihre Ansicht nicht zurückgenommen haben würden; dass die Hrn. Dumas und Boullay schwerlich das ölbildende Gas als das nicht wechselnde Radical der Aetherverbindungen betrachtet hätten, wenn das Bild von Gay-Lussac nicht schon

vorhanden und in die Wissenschaft eingeführt gewesen wäre. Dieser eigenthümlichen Stellung verdanken wir also diese Theorie, trotz dem, dass Herr Dumas die Natur des Aethers, und die eigentliche Rolle welche er spielt, wohl erkannte; er hat diess in seiner Abhandlung nicht bloss angedeutet, sondern auch ausgesprochen; die unglückliche Vergleichung der Volumenverhältnisse des ölbildenden und Ammoniakgases in den Aetherverbindungen und Ammoniaksalzen verschaffte dieser Ansicht Eingang. Ich sage die Vergleichung dieser Körper war unglücklich, weil in ihrer elementaren Zusammensetzung gar kein Grund lag, sie neben einander zu stellen, und weil sie die Hrn. Dumas und Boullay zu dem Schlusse führte, dass das ölbildende Gas ein mächtiges Alkali sey dessenReactionen nur aus dem Grund nicht bemerkbar wären, weil es im Wasser nicht auflöslich sey. Diese Vorstellung war so verblendend, dass sie damals nicht an die Hydrate des ölbildenden Gases, den Aether und Alkohol, dachten, die im Wasser löslich sind und keine alkalische Reaction besitzen. Als sie diess gewahrten, ist diese alkalische Natur des Radicals ganz aufgegeben worden; aber der Eindruck, den diese ersten jetzt als ganz unstatthaft erkannten Folgerungen auf den Geist der meisten Chemiker gemacht haben, ist geblieben.

Die Anhänger der Theorie des ölbildenden Gases erwägen nicht, dass die Constitution des Aethers die Constitution der meisten organischen Verbindungen umfasst; es handelt sich hier um die Frage: «*Sind die sauerstoffhaltigen organischen Materien Oxyde eines zusammengesetzten Radicals oder sind es Verbindungen eines Radicals mit einem zusammengesetzten Körper?*» sind es also Oxyde oder Hydrate eines Kohlenwasserstoffs. Diese wichtige Frage, umfassend und von Einfluss auf

Digitized by Google

alle künftige Forschungen, ist es nun, die wir in der gegenwärtigen Zeit zur Entscheidung zu bringen haben: an eine höhere Entwickelung der Wissenschaft kann gar nicht gedacht werden, so lange das Festhalten an einer blossen Meinung nicht durch die Kraft positiver Thatsachen bewältigt werden kann.

In dem Aldehyd haben wir das Hydrat eines Oxyds, fähig sich noch in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff zu verbinden; ein Oxyd, welches an und für sich schwach saure Eigenschaften besitzt und dessen höhere Oxydationsstufen demzufolge Säuren bilden müssen.

In dem Alkohol haben wir das Hydrat eines andern Körpers, fähig die Säuren zu neutralisiren und damit Zusammensetzungen zu bilden, in denen wir alle Verbindungsverhältnisse unorganischer Oxyde wiederfinden. Der Aether muss desshalb ein Oxyd, er muss eine Basis seyn. Wir können den Sauerstoff des Aethers in dem Alkohol ersetzen durch Schwefel, das Hydratwasser durch eine andere Wasserstoffverbindung, durch Schwefelwasserstoff; wir können den Wasserstoff des letzteren durch Metalle vertreten lassen; alles dieses zusammengenommen, giebt uns die Gewissheit, und darüber sind wir alle einig, dass 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff in dem Alkohol in einer andern Form enthalten sind, als die übrigen 10 At. Wasserstoff und das andere Atom Sauerstoff. Wir behaupten, dass beide ersteren unter der Form von Wasser darin enthalten sind, denn wir sind im Stande, aus Aether und Wasser wieder Alkohol entstehen zu machen. Diese Schlüsse gehören beiden Theorien an, sie beruhen auf unverwerflichen Thatsachen.

Man frage sich nur unbefangen nach den Gründen, die uns bestimmen können, 2 At. Wasserstoff in dem Aether in einer andern Form anzunehmen, als die übrigen

Digitized by Google

8 Atome: man wird nicht den entferntesten finden, ja nicht einmal den Schein von einem Grunde; warum nun verflicht man eine so grundlose Hypothese in eine Reihe von Verbindungen, die ihrer gar nicht bedarf, welche noch dazu allen Zersetzungserscheinungen, der Bildung der Essigsäure, des Chlorals etc., so klar widerspricht, von der man also gar nicht weiss, zu welchem Zwecke sie erfunden worden ist, wenn nicht desshalb, um uns gegenseitig zu verwirren; warum verlässt man den sicheren Führer, um sich einem Blinden anzuvertrauen?

Es ist in der That schwer zu begreifen, wie eine so aus der Luft gegriffene Annahme, wie die, nach welcher der Aether Wasser enthält, so feste Wurzeln fassen konnte. Diess geht selbst so weit, dass ganz verständige Männer gedruckt uns versichern, dass es in dem gegenwärtigen Zeitpunkte durchaus gleichgültig sey, nach welcher Ansicht man sich die Aetherverbindungen denken wolle, da man die Richtigkeit der einen oder andern direct nicht beweisen könne. Zu diesen gehören alle die, welche den Werth chemischer Thatsachen nicht zu beurtheilen verstehen, welche in unsern Beweisführungen durch eine Reihe von Versuchen weiter nichts erblicken, als eine Zusammenstellung von Worten; diese Klasse von Chemikern kann man nicht überzeugen: es wäre vergebliche Mühe, es zu versuchen; dieselben Personen gefallen sich darin, die Aethyltheorie mit der Ammoniumtheorie in eine Klasse zu stellen, das Aethyloxyd also für ebenso hypothesisch wie das Ammoniumoxyd anzusehen. Dieser Gesichtspunkt würde ohnstreitig etwas für sich haben, wenn es irgend einem Chemiker jemals gelungen wäre, aus ölbildendem Gas Wasser und Essigsäure, Essigäther hervorzubringen; wenn es den Anhängern der Aetherintheorie möglich

wäre, die wirkliche Existenz von Wasser in dem Aether durch irgend eine Thatsache zu beweisen, und etwas der Art fordert doch die Vernunft, wenn es auch dem Glauben entbehrlich ist. Alles diess ist nicht der Fall, und es kann deshalb nicht gleichgültig seyn, ob wir uns an gehaltlose Hypothesen oder an wohlerwiesene Thatsachen halten. Ich gebe aber völlig zu, dass, von der Aethyltheorie ausgehend, die Theorie der Ammoniakverbindungen eine bestimmte und weniger hypothetische Grundlage erhalte; dass die Existenz und das Verhalten des Aethers einen Grund abgeben kann, an der Existenz des Wassers in der Form von Wasser in den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen zu zweifeln; ich glaube sogar, dass wenn Hr. Berzelius seine Ansicht, deren Schönheit und Consequenz von sehr wenigen eingesehen wird, nicht längst schon aufgestellt hätte, sie jetzt aufgestellt und angenommen werden müsste.

So wie wir aus dem Verhalten und der Natur des Chlors auf die Natur und das Verhalten des Fluors Folgerungen ziehen, so ist es uns gestattet, von den Aethylverbindungen aus Schlüsse zu machen auf ein hypothetisches Ammoniumoxyd, aber nicht umgekehrt; die Basis derselben ist in dem einen Falle eine chemische Wahrheit, in dem andern wäre sie lediglich eine Vorstellung, die man nach Belieben annehmen und verwerfen könnte. Keiner von den Anhängern der Aetherintheorie hat je ernstlich daran gedacht, die Ameisensäure als Kohlenoxydhydrat oder die Kleesäure als kohlensaures Kohlenoxyd zu betrachten, obwohl beide durch die Wirkung der Schwefelsäure in beide Producte zerfallen; keiner hat bis jetzt es gewagt, diese Zersetzung zur Grundlage eines Schlusses auf die Constitution beider Säuren zu nehmen; aber hinsichtlich der Wirkung der Schwefel-

säure auf den Alkohol sind sie minder scrupulös, obwohl sie recht gut wissen, dass das ölbildende Gas nie auftritt, ohne von schwefliger Säure begleitet zu seyn; obwohl sie jetzt überzeugt sind, dass der Aether nicht, wie man sonst glaubte, durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure gebildet wird. Ich kenne nur einen einzigen Fall, wo Aether durch Wasserentziehung gebildet wird, dieser ist, wenn man Fluorboron auf Alkohol wirken lässt, und hier wird das Hydratwasser zersetzt; in allen übrigen entsteht der Aether durch Zerlegung einer Aethersäure (-Weinsäure) und diese selbst werden nicht durch die Verwandtschaft der Säure zu dem Wasser, sondern durch ihre Verwandtschaft zum Aether gebildet. Die Schwefelsäure entzieht dem Alkohol kein Wasser, sondern sie entzieht ihm Aether; wir wissen, dass diese Zerlegung selbst dann vor sich geht, wenn wir die Schwefelsäure mit 55 pCt. Wasser verdünnen. Die Frage, warum Chlorcalcium und andere stark wasseranziehende Substanzen etc. den Alkohol nicht in Aether verwandeln, erledigt sich hiermit von selbst. Wenn das Gesetz wahr ist, dass ein Körper stets nur durch einen andern von derselben Klasse, nach Maassgabe seiner Verwandtschaft, vertreten (deplacirt) werden kann, so muss das Wasser des Aetherhydrats, welches in dieser Verbindung, wie in allen Hydraten von Basen, die Rolle einer Säure spielt, durch eine Säure von mächtigerer Verwandtschaft deplacirt werden, gerade so wie das Wasser des Kalihydrats abgeschieden wird, wenn das Kali sich mit Schwefelsäure verbindet. Warum aber, fragt man weiter, wird diese schwache Säure, nämlich das Hydratwasser des Alkohols, durch sehr mächtige Basen, durch Kali, durch wasserfreien Kalk und Baryt nicht entzogen; warum wird durch diese Körper kein Aether gebildet; ich

behaupte nun, dass Kali den Alkohol in Wasser und Aether zerlegt, und dass wir nur aus dem Grunde keinen Aether erhalten, weil dieser mit Kaliumoxyd Verbindungen eingeht. Nichts ist leichter als diese Behauptung zu beweisen und ich will jeden in den Stand setzen, sich diese Verbindungen darzustellen. Wenn man Kalium oder Natrium in absoluten Alkohol bringt, so wird das Hydratwasser des Alkohols zerlegt, denn es entwickelt sich reines Wasserstoffgas; durch eine schwache Erwärmung, nicht über 50°, geht diese Zerlegung rasch vor sich, die neue Verbindung löst sich bei dieser Temperatur auf, und wenn man soviel Kalium oder Natrium eingetragen hat, dass der noch nicht zerlegte Alkohol damit gesättigt ist, so scheiden sich, wenn man noch mehr von diesen Metallen hineinbringt, weisse durchsichtige, bei dem Natrium grossblättrige Krystalle ab, zu denen die ganze Flüssigkeit erstarrt, wenn man sie bei diesem Zeitpunkte erkalten lässt. Diese Krystalle sind eine Verbindung von Aether (Aethyloxyd) mit wasserfreiem Kalium- oder Natriumoxyd; sie lassen sich unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure völlig trocken erhalten und nachher bis zu 80° erhitzen, ohne dass sie etwas Flüchtiges abgeben oder ihre Beschaffenheit verändern. Wenn man genau verfährt, wie ich so eben beschrieben habe, so erhält man kein anderes Produkt; der Alkohol hat Wasser verloren unter der Form von Wasserstoff, welcher als Gas weggegangen ist, und als Sauerstoff, der sich mit dem Natrium verbunden hat; es ist demungeachtet kein Aether frei geworden, denn er ist in eine Verbindung mit dem wasserfreien Metalloxyd eingegangen. Wird diese Verbindung mit Wasser zusammengebracht, so erhält man bei der Destillation Alkohol, das Hydrat des Aethers, und es bleibt das Hydrat

Digitized by Google

des Metalloxyds. Die letztere Zersetzung bedarf keiner Erläuterung.

Ich kann mir ganz gut denken, dass man sagen wird, mein Alkohol sey wasserhaltig gewesen; dass die Entwickelung von Wasserstoffgas auf der Zersetzung dieses freien Wassers beruhe und dass die ebenbeschriebene Verbindung nicht Aether, sondern Alkohol, ähnlich den Alkoholaten Graham's, enthalte. Ich glaube, dass dieser Einwurf durchaus grundlos ist; allein da es mir hier nicht darum zu thun ist, eine Discussion über die Natur dieser Verbindung zu eröffnen, sondern nur zu erklären, warum man keinen Aether erhält, wenn man Alkohol mit starken Basen behandelt, so will ich ihn zugeben. Dieser Einwurf ist nicht das geringste Hinderniss, um zu dem Schlusse zu kommen, dass man desshalb keinen Aether auf diesem Wege darstellen kann, weil er, gleichgültig in welcher Form, mit dem Alkali in Verbindung bleibt.

Viele Chemiker, welche das Verhalten der Verbindungen, von denen hier die Rede ist, aus der Anschauung und Erfahrung, und nicht bloss aus Büchern kennen, werden mit mir beobachtet haben, dass sich bei der Bereitung des Aetzkalis mit Alkohol bei dem Abdampfen der Auflösung Alkoholdämpfe oder brennbare Gase bis zu dem Punkte entbinden, wo die Flüssigkeit nach dem Erkalten erstarrt; dass bei weiterer Erhitzung plötzlich ein starkes Schäumen entsteht, worauf sich eine feste, schwarze, kohlige Substanz auf der Oberfläche ausscheidet und dass nach diesem Zeitpunkt das Kalihydrat essigsaures und kohlensaures Kali enthält. Sie wissen ferner, dass nur dann diese Erscheinung vermieden werden kann, wenn die alkoholische Auflösung des Kalihydrats mit ihrem gleichen Volumen Wasser vermischt, und so lange destillirt wird, bis alle Spuren von Alkohol entfernt sind.

Digitized by Google

Sie werden mit uns der Meinung seyn, dass diese Erscheinungen die Existenz einer ziemlich innigen Verbindung von Kaliumoxyd mit Aether oder, wenn man will, mit Alkohol, ähnlich den oben beschriebenen, beweisen; dass diese Verbindung in dem flüssigen Alkali, selbst nach der Entfernung von allem freien Alkohol, vorhanden ist, und dass ihre Zerstörung beim glühenden Schmelzen mit dem überschüssigen Alkali, auf dieselbe Weise erfolgt, wie wenn weinsaures Kali, oder eine andere nicht flüchtige organische Materie auf die nämliche Weise behandelt wird.

Kalk und Baryt wirken, wie man es gewöhnlich annimmt, nicht auf Alkohol; dennoch, und diess muss unerfahrenen Experimentatoren sonderbar erscheinen, zieht man das Chlorcalcium dem gebrannten Kalke bei der Darstellung des absoluten Alkohols vor, weil sie nicht wissen, dass bei Anwendung des viel wohlfeileren Kalkes die Hälfte des Alkohols verloren geht; er bleibt in dem Kalk zurück, in der Art, dass er selbst nicht durch Erhitzung bis zu 130° von dem Kalk ausgetrieben werden kann: nur so kann man ihn herausbringen, dass der rückständige Kalk mit Wasser destillirt wird.

Man erhält also, ich wiederhole es, durch diese stark wasseranziehenden Substanzen aus dem Alkohol keinen Aether, weil dieses Oxyd mit den genannten Metalloxyden feste, durch die Hitze in andere Producte zerlegbare Verbindungen eingeht.

Ich glaube ohne Widerspruch behaupten zu können, dass keiner der Anhänger der Aetherintheorie die schöne Arbeit des Hrn. Zeise über Mercaptan mit Aufmerksamkeit studirt oder gelesen hat; es giebt kaum überzeugendere Beweise für die Nichtexistenz vom ölbildenden Gase in den Aetherverbindungen, als diejenigen, welche das Ver-

Digitized by Google

halten der Mercaptide uns darbietet; es giebt keine, welche die saure Natur des Wassers in dem Alkohol in ein klareres und unzweideutigeres Licht zu stellen vermögen. Wir sehen in dem Aethylsulfür (Mercaptan) das Wasser des Alkohols vertreten durch Schwefelwasserstoff, also durch ein Sulfür von sauren Eigenschaften; wir sehen, dass dieses Sulfür durch andere Sulfüre ersetzt werden kann; die Stärke dieser Vertretung, oder, wenn man will, die Verwandtschaft des Aethylsulfürs zu diesen anderen Sulfüren nimmt nun in dem nämlichen Verhältniss zu, als diese andern Sulfüre in ihren Eigenschaften den Säuren näher stehen, und zwar so, dass das Goldsulfür und das Kaliumsulfür die beiden Extreme bilden.

Das Goldmercaptid ist die festeste, das Kaliummercaptid die loseste Verbindung. Die erstere entsteht mit der heftigsten Wärme-, zuweilen mit Feuerentwickelung; einmal gebildet, wird sie weder durch Kochen mit Kalilauge zersetzt, noch wirken concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure darauf; Schwefelwasserstoffwasser, ja sogar Schwefelkalium scheiden kein Schwefelgold ab.

In Beziehung auf die Kaliumverbindung sagt Zeise (Pogg. Ann. XXXI, p. 391.) «Wiewohl ein Stück Kalihydrat bei einem Versuche nach langem Stehen mit Mercaptan etwas erweichte, so scheint doch nicht nur kein Kaliummercaptid aus Kali und Mercaptan gebildet werden zu können, sondern auch gar keine eigentliche Wechselwirkung zwischen beiden statt zu finden.» Selbst die weingeistige Auflösung von beiden gab nur Andeutungen einer Verbindung; auch der grösste Ueberschuss von Mercaptan hob die alkalische Reaction nicht auf und Zusatz von Wasser schied Mercaptan von dem Alkali wieder ab. Ebenso wenig scheint Mercaptan auf Kalk oder Baryt zu wirken.

Digitized by Google

Diese Erscheinungen erklären sich leicht: eine Säure kann nur durch einen Körper derselben Klasse auf diesem Wege vertreten werden; nur auf anderem lassen sich diese Verbindungen hervorbringen. Kalium und Natrium verhalten sich zum Mercaptan ganz auf die nämliche Weise wie zum absoluten Alkohol; wie bei diesem entwickelt sich Wasserstoffgas und es bilden sich in beiden Fällen Krystalle von analoger Zusammensetzung. Die mit Alkohol gebildeten sind Aethyloxyd mit Kaliumoxyd, die mit Mercaptan, Aethylsulfür mit Schwefelkalium; so wie die Aetherverbindung mit Wasser zusammengebracht sich zerlegt, so auch die Mercaptanverbindung.

Durch Vernunftgründe lässt sich bekanntlich die eingewurzelte Furcht vor Gespenstern nicht besiegen; ich schmeichle mir auch desshalb nicht, trotz allem, was ich in dem Vorstehenden und früher entwickelt habe, das Phantasiebild von dem Vorhandenseyn von ölbildendem Gas in den Aetherverbindungen bei den Anhängern der Aetherintheorie zu zerstreuen; allein ich schreibe für die Generation, welche berufen ist, das herrliche Gebäude der organischen Chemie mit aufführen zu helfen, und nicht für diejenigen, welche dieses Gebäude in die Luft oder auf Nebel zu begründen suchen.

Ich komme jetzt zu einigen andern Einwürfen, die ich sehr häufig von denen zu hören habe, die sich von der Aetherintheorie nicht lossreissen können: Einwürfe, über die man nur lächlen kann, denn sie entspringen aus der Unbekanntschaft mit den gewöhnlichsten Beobachtungen. Warum, so fragt man mich, reagirt diese Basis Aether nicht alkalisch? warum lassen sich viele seiner Verbindungen nicht direct, z. B. der Essigäther durch blosses Zusammenbringen von Essigsäure mit Aether hervorbringen? warum zerlegen sich die neutralen Aethyl-

oxydsalze (die zusammengesetzten Aetherarten) mit andern Salzen nicht auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Verbindungen der nämlichen Säuren mit Metalloxyden? Ich bitte wohl zu beachten, dass diese Fragen von Personen aufgestellt werden, die ohne Anstand das ölbildende Gas als eine Basis und den Aether als ihr Hydrat betrachten; welche eben so wenig wie ich aus Aether und Essigsäure oder aus ölbildendem Gas, Wasser und Essigsäure Essigäther hervorbringen können. Der Aether ist verschieden von dem Kali, dem Ammoniak, eben weil er Aether und kein Kali oder Ammoniak ist; es wäre lächerlich, die Existenz des schwefelsauren Platinoxyds in Frage stellen zu wollen, weil durch Alkalien kein Platinoxyd daraus gefällt werden kann. Diese Fragesteller wissen recht gut, warum die Schwefelsäure in der Aether- (Wein-) Schwefelsäure durch Barytsalze nicht angezeigt wird; sie kennen, so gut wie ich, den Oxal- Citronensäure-Aether und ähnliche, sie wissen, dass der Oxaläther mit Kali Oxalweinsäure liefert, die mit Kalk ein lösliches Salz bildet, und beim Zusammenbringen eines Aethersalzes mit dem Salze eines Metalloxyds, welches in den gewöhnlichsten Fällen eine unauflösliche Verbindung mit der Säure des Aethersalzes bildet, geht entweder ganz einfach kein Austausch ihrer Bestandtheile vor sich, oder es bilden sich in den ersten Momenten äthersaure Salze, die sich im Wasser lösen. Salpetersaures Silberoxyd zeigt in dem Aethylchlorür ohnstreitig aus dem nämlichen Grunde kein Chlor an, wie auch Cyansilber durch Kalihydrat, saures cyansaures Silberoxyd durch Chlormetalle, purpursaures Silberoxyd durch Salzsäure (Berzelius) nicht zerlegt werden.

Wir wollen diess zugeben, sagen diese Opponenten, aber wenn die Verwandtschaft des Aethyls zum Chlor

so gross ist, warum zerlegt sich Chlorwasserstoffsäure mit Aether nicht direct; warum muss man sein Hydrat nehmen, um Aethylchlorür zu erhalten; ich könnte hier recht gut sagen, dass der status nascens des Aethers die Bedingung sey; dass die Zerlegung auf eine ähnliche Art erfolge, wie die der Thonerde, wenn zwei Verwandtschaften, die der Kohle und des Chlors, darauf wirken; hier auf der einen Seite die Verwandtschaft der Salzsäure zu dem Hydratwasser des Alkohols, auf der andern die der nämlichen Säure zu dem Aether, welcher *in dem Moment seines Freiwerdens* sich mit der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorür und Wasser zersetzt. Dass der status nascens des einen oder andern Bestandtheils die einzige Bedingung ist, zeigt die Bildung des Essigäthers, wenn durch eine Auflösung von essigsaurem Kali in Alkohol Kohlensäure geleitet, wenn Chlorbenzoyl in Alkohol gelöst wird, u. s. w. Alles dieses ist aber zur Stütze der Aethyltheorie nicht nöthig; ich mache mich anheischig, die vollständigste und unwidersprechlichste Erklärung aller dieser Erscheinungen zu geben, wenn diese Personen sich die Mühe geben wollen, mir den Grund zu sagen, warum sich Kohlensäure mit Kalk und Baryt, zu welchen sie eine so ausgezeichnete Verwandtschaft besitzt, durchaus nicht verbindet, warum nur Kalk- und Barythydrat das kohlensaure Gas absorbiren. Bei alle dem weiss man, dass gewöhnliches Schwefelsäure-Hydrat mit Aether direct Aetherschwefelsäure bildet, dass man daraus Alkohol und die ganze Reihe der Aetherverbindungen, keine einzige ausgenommen, darstellen kann.

Ich würde ohne Anstand sagen, wie einer meiner Freunde gethan hat, dass die Wahl zwischen beiden Theorien gleichgültig wäre, wenn es auf irgend eine Weise jemals gelungen wäre, aus ölbildendem Gas oder

Digitized by Google

Aetherin eine Aetherverbindung darzustellen. Die Unwahrheit der Aetherintheorie ist bewiesen und es kann durchaus nicht gleichgültig seyn, ob wir einer Fiction oder wohlbegründeten Erfahrungen den Vorzug geben. Es ist aller Vernunft entgegen, Wasser und ölbildendes Gas, oder Aetherin, in dem Aether anzunehmen, wenn die Existenz des einen oder andern sich durch keine einzige Thatsache nachweisen oder begründen lässt. Wir streiten nicht um Erklärungen, sondern um Grundsätze; die Theorie der oxydirten Salzsäure erklärt alles, und doch haben wir sie aufgegeben, obgleich sie bei weitem nicht so hohl war, wie die Aetherintheorie. Ich habe mir alle erdenkliche aber ganz erfolglose Mühe gegeben, um nur einen Schatten von Beziehungen zwischen dem ölbildenden Gase oder Aetherin mit den Aetherverbindungen aufzufinden. Selbst die Versuche von Regnault, aus denen mir ein anderer meiner Freunde einige wohlmeinende Vorwürfe präparirt hat, sind nur die Fortsetzung meiner eigenen; sie sind von diesem ausgezeichneten Chemiker auf meine Veranlassung unternommen und unter meinen Augen ausgeführt worden.

Ich habe noch einige Worte über die Theorie der Aetherbildung durch Schwefelsäure hinzuzufügen, indem trotz allem, was über diesen Vorgang geschrieben und bekannt gemacht worden ist, die gewöhnlichen Vorstellungen noch eben so schwankend und ungewiss geblieben sind, als wie vorher, wo es an entscheidenden Versuchen darüber gänzlich fehlte. Hr. Mitscherlich hat seine Theorie, wie Poggendorff in seinen Annalen, XXXVII, S. 65. in der Anmerkung, erklärt, wieder aufgegeben; es ist also nicht nöthig darüber ein Wort zu verlieren.

Es ist bewiesen, dass der Aether durch Zersetzung von Aetherschwefelsäure bei und über der Temperatur von 127° entsteht.

Digitized by Google

Es ist eine evidente Thatsache, dass mit dem Aether Wasser übergeht.

Es ist ebenso gewiss, dass überall, wo Aether und Wasser im Entstehungsmomente zusammentreffen, sie sich beide zu Alkohol vereinigen.

Es ist demnach zu erklären, warum Aether und Wasser gleichzeitig aus einer und derselben Flüssigkeit sich entwickeln, warum sie beide getrennt und nicht als Alkohol übergehen.

Zur Lösung dieser Frage ist die Beachtung der folgenden Thatsachen vollkommen ausreichend.

In einer Mischung, aus der sich bei 140° Aether und Wasser entbindet, ist auf der einen Seite Aetherschwefelsäure vorhanden, welche schon unter 140° sich in Aether und Schwefelsäure zerlegt.

In der nämlichen Flüssigkeit ist eine wasserhaltige Schwefelsäure vorhanden, die erst bei 141° (siehe Annalen IX, S. 32), also einen Grad über dem Siedepunkt der Mischung in volles Kochen geräth.

Wenn die Aethermischung bis auf 140° erhitzt, aber nicht zum vollen Aufwallen gebracht wird, so bildet sich kein Aether, sondern Alkohol.

Wenn sie in volles Aufwallen versetzt wird, so gehen Aether und Wasser und nur Spuren von Alkohol über.

Was bedeutet nun dieses Sieden, dieses Aufwallen bei der Aetherbildung?

Es ist klar, dass bei der Zerlegung der Aetherschwefelsäure, von dem Aether, welcher Gaszustand annimmt, ein Aufwallen erfolgen muss; diess ist aber kein Sieden. Es ist ferner klar, dass die wasserhaltige Schwefelsäure in der Aethermischung bei 140° nicht aufwallet, das heisst, es bildet sich in der inneren Masse kein Dampf

Digitized by Google

sondern nur an der Oberfläche derselben, denn sie siedet erst bei 141°.

Es ist ferner klar, dass, wenn das freiwerdende Aethergas durch die auf 140° erhitzte verdünnte Schwefelsäure streicht, in diesem Aethergas eine gewisse Menge Wasser verdampfen muss; dieses Wasser verdampft also erst nachher, nachdem der Aetherdampf schon da ist, beide können sich nicht mehr zu Alkohol vereinigen, und es handelt sich jetzt nur noch um die Frage, wie viel Wasser wird verdampfen? Die bekannten Gesetze der Dampfbildung beantworten diese Frage.

Wenn eine Flüssigkeit unendlich nahe, aber nicht ganz zu ihrem Siedpunkte erhitzt wird, und man leitet ein Gas von der nämlichen Temperatur, hindurch so bildet sich in dem Innern der Flüssigkeit eine Quantität Dampf, dessen Volumen, bis auf einen ausserordentlich kleinen Unterschied, dem Volumen des durchgeleiteten Gases gleich ist. Die Gewichtsmengen beider müssen sich wie ihre specifischen Gewichte verhalten.

Wenn also Aetherdampf von 140° durch verdünnte Schwefelsäure streicht, deren Siedepunkt etwas weniges höher als 140° ist, so müssen die Gewichtsmengen des Aethers und Wassers sich wie die Zahlen 2,580 : 0,6201, verhalten das heisst, wie die specifischen Gewichte des Aether- und Wassergases. Diese Zahlen sind die nämlichen wie 80,64 Aether und 19,36 Wasser und diess ist das Verhältniss, in welchem sich Aether und Wasser zu Alkohol verbinden.

Wird der Aethermischung mehr Wasser zugesetzt, die Schwefelsäure also verdünnt, so fällt der Siedepunkt mit dem Zersetzungspunkt der Aetherschwefelsäure zusammen, Aetherdampf und Wasserdampf bilden sich gleich-

zeitig, und diess ist die Bedingung, wo sie sich zu Alkohol vereinigen; man erhält alsdann keinen Aether.

Wird der Mischung mehr Schwefelsäure zugesetzt, so steigt der Siedepunkt der verdünnten Schwefelsäure, man erhält mehr Aether und weniger Wasser. Alle übrigen Erscheinungen bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Steinkohle;

von *Thomas Richardson.*

(Hierzu Fig. I. der lithographischen Abbildung.)

Obgleich wir gegenwärtig im Besitz verschiedener Analysen der Steinkohlen sind, so rühren dieselben doch meist aus einer Zeit her, wo das bei den Analysen befolgte Verfahren zu unvollkommen war, um den Chemikern hinreichend genaue Resultate zu liefern. Diese Thatsache, verbunden mit der grossen und wichtigen Anwendung, welche man von der Kohle in den Gewerben macht, veranlassten mich zur Unternehmung dieser Versuche, welche mit aller möglichen Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt wurden, und bei welchen ich der Güte des Hrn. Professors Liebig an Unterricht und Anleitung so Vieles verdanke.

Digitized by Google

Gang der Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile.

Die zuerst zu entscheidende Frage war die Bestimmung der Menge des in der Kohle enthaltenen Wassers und ob dieses Wasser in der Kohle chemisch oder nur hygroscopisch gebunden sey. In dieser Absicht wurden folgende Versuche gemacht:

I. Eine gewisse Menge fein gepulverte Steinkohle wurde vermittelst **Liebig's** Apparat bei 100° C getrocknet, wobei der Verlust 1,23 pCt. betrug.

II. 0,854 Gramme derselben Kohle wurde in einem Bade von Chlorzink bei einer Temperatur von 185° C. getrocknet, und hierbei ein Verlust von 0,0105 oder 1,229 pCt. erhalten

Hieraus lässt sich dann schliessen, dass, wenn die Kohle Wasser gebildet enthält, dieses im Zustande einer chemischen Verbindung darin bestehen müsse.

Die Bestimmung des Aschengehaltes war sehr einfach. Ein genommenes Gewicht Kohle wurde in einem kleinen Platintiegel so lange in der Rothglühhitze erhalten, bis alle Kohle oxydirt war, und der Rückstand nur noch die festen Bestandtheile der Kohle enthielt. Dieser Rückstand gab mit Salzsäure behandelt, nicht die geringste Spur von entweichender Kohlensäure zu erkennen. Als er mit kohlensaurem Natron gekocht wurde, gab die filtrirte klare Lösung, nachdem sie mit Salpetersäure gesättigt war, mit Barytsalzen auch nicht die leiseste Andeutung eines Niederschlages.

Die Bestimmungen des Kohlenstoffes und Wasserstoffes wurden theilweise mit Kupferoxyd, im allgemeinen jedoch mit geschmolzenem, chromsaurem Bleioxyd ausgeführt. Der hierbei gebrauchte Apparat war ganz derselbe

Digitized by

dessen sich Prof. Liebig bedient, und nur in der Anwendung des genannten Salzes liegt eine Verschiedenheit, die durch die grössere, darin enthaltene Sauerstoffmenge, welche eine vollkommnere Oxydation des Kohlenstoffes und Wasserstoffes erleichtert, bedingt wurde. In einer andern Abhandlung wird man eine genauere Nachweisung über die Anwendung dieser Verbindung finden.

Was die Methode betrifft, welche zur Bestimmung des Stickstoffes angewendet wurde, so wird es nöthig seyn, dass ich etwas mehr in Einzelnheiten eingehe, die, obgleich sie vielleicht als eine Abweichung von dem Gegenstand dieser Abhandlung erscheinen mögen, doch dazu dienen können, zu zeigen, dass meinerseits wenigstens nichts versäumt worden ist, um genaue Resultate zu erhalten.

Fünf bis sechs Analysen wurden mit dem Apparat ausgeführt, welchen Prof. Liebig bereits zur directen Bestimmung des Stickstoffes beschrieben hat. All diesen Analysen zufolge stieg der Stickstoffgehalt zu etwa 4 pCt. Wenn man damit die geringe Menge Salmiak zusammenhält, welche in jeder Gasfabrik erhalten wird, so erscheint dieser Gehalt sogleich zu gross.

Man schritt nun zu der Methode, nach welcher der Stickstoff aus dem Volumverhältniss zur Kohlensäure bestimmt wird; aber es fand sich, dass es unmöglich war, das erhaltene Volum Stickstoffgas zu messen. Seiner wirklichen Menge konnte man sich auf diesem Wege nur muthmasslich nähern, wonach sie wie 1 N : 100 CO_2 zu seyn schien.

Nach dem Vorschlage des Hrn. Prof. Liebig wurde nun folgender Weg eingeschlagen. Der Apparat (Fig. I) bestand aus einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre *a*, ungefähr 80 Centimeter lang und 10 — 11 Millimeter weit, welche

Digitized by Google

mit einer Röhre *b* in Verbindung stand, an welche wiederum die Röhre *c* befestigt war, welche in die zum Theil mit Quecksilber gefüllte Glocke *d* führte. Ein Theil der Röhre *c* blieb immer über der Oberfläche des in der Glocke *d* befindlichen Quecksilbers. In das hintere Ende der Verbrennungsröhre *a* wurde, ungefähr zwei Zoll lang, Kalkhydrat gebracht, hierauf einen Zoll lang reines Kupferoxyd, sodann das Gemisch der Substanz mit Kupferoxyd nachgespült und sodann noch etwas reines Kupferoxyd, und endlich metallisches Kupfer. Die Röhre *b* war mit Kalihydrat angefüllt. Nachdem sämmtliche Theile des Apparates verbunden waren, wurde die Glocke *d* ein wenig gehoben und man überzeugte sich von dem vollkommnen Schliessen aller Theile, wenn das Quecksilber seinen neuen Standpunkt unverändert behauptete. Die Luft wurde nun gemessen und zu gleicher Zeit der Luftdruck und die Temperatur beobachtet. Hierauf schritt man auf die gewöhnliche Weise zur Verbrennung, wobei das Wasser und die Kohlensäure von dem Kali aufgenommen wurden, während der Stickstoff die Glocke in die Höhe trieb. Nach vollendeter Verbrennung wurde das Kalkhydrat langsam zum Rothglühen gebracht, und durch den entwickelten Wasserdampf aller Stickstoff und alle Kohlensäure aus der Röhre getrieben. Nachdem man den Apparat vollständig hatte erkalten lassen, fand man aus der Zunahme des Gasvolums in der Glocke die Menge des Stickstoffes, der in dem der Analyse unterworfenen Körper enthalten war. Hierbei hat man folgende Vorsichtsmaassregeln zu beobachten: Das Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd muss erstlich auf das innigste geschehen; mit der Verbrennung so langsam als möglich vorangeschritten, und endlich der Druck auf das Gas in der Glocke möglichst gleichmässig erhalten werden, da

man sonst Gefahr läuft, dass das Volumen der Verbrennungsröhre entweder vergrössert, oder verkleinert wird, wonach dann ein unrichtiges Resultat sich ergeben muss. Dem Zurücktreten des verdichteten Wasserdampfes zu Ende der Operation, wenn die Verbrennungsröhre sich abkühlt, wodurch ein Springen derselben veranlasst werden würde, ist durch die leere Kugel der mit Aetzkali gefüllten Röhre begegnet. — Nach diesem Verfahren wurden folgende Resultate erhalten:

0,2768 Grm. Harnsäure wurden zur Analyse verwendet.

27,5 Zoll Barometerstand beim Anfange des Versuches.

12° C Thermometerstand » » »

46 Cub. C. Luft in der Glocke beim Anfange des Vers.

122 Cub. C. Gemenge von Gas u. Luft nach d. Erkalten.

76 Cub. C. Stickstoff.

Diese 76 Cub. C. Stickstoff entsprechen, auf den Normal-Barometerstand von 28″ und Thermometerstand von 0° reducirt 70,4Cub. C., welches 32,24 pCt. gleich kommt. Liebig's Analysen zufolge enthält diese Säure 33,36 pCt. so dass der stattgefundene Verlust gleich ist 1,12 pCt.

Die Analyse desselben Körpers wurde wiederholt, wobei der Verlust sich fast gleich blieb.

0,3244 Grm.	wasserfreies Amygdalin.
27,7 Zoll	Barometer beim Anfange.
12,6° C	Thermometer.
15 Cub. C.	Luft vor der Verbrennung.
20,5 Cub. C.	Gasgemenge nachher.
5,5 Cub. C.	Stickstoff.

5,5 Cub. C. Stickstoff auf die Normalstände des Thermometers und Barometers reducirt entsprechen 5,19 oder 2,03 pCt., was mit Liebig's Zahl, weniger 1 pCt., übereinstimmt.

Diesen Versuchen zufolge scheint hier ein beständiger Fehler obzuwalten, der etwa 1 pCt. ausmacht. Man ver-

Digitized by Google

muthete diesen Fehler anfänglich in der Verminderung, der den Apparat anfüllenden Luft zu finden, indem der Sauerstoff derselben verschwindet, wo er an der Verbrennung Theil nimmt, und einen Theil Kohlenstoff und Wasserstoff oxydirt. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend wurde dem Gemische von Substanz mit Kupferoxyd etwas kohlensaures Kupferoxyd zugesetzt, so dass noch vor dem Beginne der Zersetzung der organischen Substanz das kohlensaure Kupferoxyd durch die Hitze bereits zerlegt, und folglich die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre getrieben seyn musste.

Versuch mit Anwendung dieser Veränderung:

0,3566 Grm.	Amygdalin.
27,6 Zoll	Barometer.
11,4° C.	Thermometer.
14 Cub. C.	Luft vorher.
20 Cub. C.	Gasgemenge nachher.
6 Cub. C.	Stickstoff.

Diese 6 Cub. C. Stickstoff geben nach der Reduction 5,65 Cub. C. oder 2,01 pCt., und es bleibt hier ebenfalls wieder ein Verlust von 1 pCt.

0,2456	krystallisirtes Asparagin.
27,4 Zoll	Barometer.
12,7° C	Thermometer.
43 Cub. C.	Luft vorher.
81 Cub. C.	Gasgemenge nachher.
38 Cub. C.	Stickstoff.

38 Cub. C. Stickstoff entsprechen nach der Reduction 35,4 Cub. C. oder 18,32 pCt. Der Verlust beträgt hier 0,64 pCt.

Da das Kupferoxyd die Eigenschaft besitzt, Kohlensäure aus der Luft zu absorbiren, deren Stelle, nachdem sie durch die Hitze in der Verbrennungsröhre ausgetrieben

Digitized by Google

worden ist, zu Ende des Versuchs von dem Gemenge der Luft und des Stickstoffes eingenommen wird, so wurde hierin die Fehlerquelle vermuthet. Statt des Kupferoxydes wurden nun nach einander doppelt chromsaures Kali und Bleioxyd versucht; allein bei Anwendung so grosser Mengen dieser Substanzen war es unmöglich, die Bildung von Stickoxyd zu vermeiden. Bei Anwendung von Bleioxyd blieb die Verbrennung ganz unvollkommen, während eine sehr grosse Menge Ammoniak gebildet wurde. Als man endlich sehr heftig geglühtes Kupferoxyd benutzte blieb auch hier der Fehler sich gleich.

Für jetzt ist demnach dieser Fehler noch nicht gehoben, obgleich wir hoffen, dass die Auffindung und Vermeidung desselben unsern weitern Nachforschungen nicht entgehen wird. Da man hiernach also den Verlust auf 1 pCt. sich belaufend annehmen kann, so wurden zwei Steinkohlenarten untersucht, um wenigstens einigermaassen einen Anhaltspunkt über den Betrag ihres Stickstoffgehaltes zu erlangen. Diese Kohlen sollen später genauer beschrieben werden.

I.	0,283 Grm.	Steinkohle aus der Nähe v. Edinburgh.
	27,7 Zoll	Barometer.
	13,4° C	Thermometer.
	11,8 Cub. C.	Luft vorher.
	12,7 Cub. C.	Gasgemenge nachher.
	0,9 Cub. C.	Stickstoff.

welches, wenn wir die Reduction vornehmen, 0,84 Cub. C. oder 0,38 pCt. entspricht.

II. 0,300 Grm. Kohle von Garesfield bei Newcastle an der Tyne gaben kein Gas, vielmehr scheint eine Volumverminderung von 0,2 Cub. C. stattgefunden zu haben. Diesen Versuchen zufolge ist es klar, dass die Kohle nicht mehr als 2 pCt. Stickstoff enthalten kann,

Digitized by Google

dass es aber mit den gegenwärtig zu Gebote stehenden Erfahrungen in der Analyse, ausser unserem Vermögen liegt, genau seine Menge zu bestimmen.

Ausmittelung der anderen Bestandtheile der Steinkohlen.

Dr. Thomson's Eintheilung der verschiedenen Steinkohlenarten wurde dem Folgenden zu Grunde gelegt, so dass von einer jeden dieser verschiedenen Arten jedesmal zwei Sorten von verschiedenem Fundorte analysirt worden sind. Man unterscheidet 4 Arten, nämlich Splint-, Cannel-, Cherry- und Caking-Kohle.

I. Art. Splint-Kohle.

1te Sorte: von Wylam Banks.

Diese Kohle wird gegenwärtig noch nicht gegraben. Sie füllt ein neues, sehr tief gelegenes Lager der Steinkohlengänge von Newcastle aus, und findet sich daselbst nahe dem Tynefluss, welchen sie durchshneidet.

Farbe schwarz; von glänzendem Ansehen, schwer zerbrechlich; Längebruch unvollkommen und muschlich; Querbruch uneben und splittrig. Specifisches Gewicht 1,302; Aschengehalt, nach der bereits beschriebenen Bestimmungsmethode ist, indem

I. 1,2340 Grm. Kohle als Rückstand 0,1715 Asche liessen u.
II. 0,0864 » » » » 0,0122
1,3204 0,1837
gleich 13,912 pCt.

Auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

I. 0,270 Grm. Kohle 0,752 Kohlens. und 0,132 Wasser
II. 0,252 » 0,678 » 0,1385 »

Mit chromsaurem Bleioxyd auf die schon beschriebene Weise verbrannt gaben:

III. 0,3414 Grm. Kohle 0,927 Kohlens. u. 0,1922 Wasser
IV. 0,3955 » » 1,0705 » 0,2176 »

Auf 100 Theile berechnet erhält man hieraus folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	74,961	74,381	75,071	74,878
Wasserstoff	6,254	6,111	6,243	6,114
Sauerstoff u. Stickstoff	4,873	5,596	4,774	5,096
Asche	13,912	13,912	13,912	13,912
	100,000	100,000	100,000	100,000

Das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in dieser Steinkohlensorte ist genau wie 1 : 1. —

2te Sorte: von Glasgow.

Diese Splintkohle kommt in dem Glasgow coal-field in Gesellschaft der *Cherrykohle* vor. Das fünfte Lager besteht gewöhnlich ganz aus der ersteren Art. Sie ist wegen ihrer Anwendbarkeit im Fabrikwesen und in der Haushaltung sehr hochgeschätzt.

Ihre Farbe ist schwarz, etwas ins Braune ziehend; Ansehen glänzend; schwer zerbrechlich; der Bruch uneben, splittrig; specifisches Gewicht 1,307.

Aus der Bestimmung der Asche ergab sich:

I. 0,214 Kohle hinterliessen 0,0024 Asche
II. 0,238 » » 0,0027 »
0,452 0,0051

was 1,128 pCt. entspricht.

Die Analyse dieser Kohle wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

I.	0,2798 Kohle gaben	0,838 Kohlens. u.	0,1401 Wasser
II.	0,2596 » »	0,7818 »	0,1272 »
III.	0,2378 » »	0,7115 »	0,1171 »

was in 100 Theilen ausgedrückt folgendes giebt:

Kohlenstoff	82,813	83,230	82,730
Wasserstoff	5,562	5,442	5,469
Sauerstoff u. Stickstoff	10,497	10,200	10,673
Asche	1,128	1,128	1,128
	100,000	100,000	100,000

Das Verhältniss der Kohlenstoffatome zu denen des Wasserstoffes in dieser Kohle ist wie 1,231 : 1,000 oder wie 5 : 4. Jederfalls scheint die chemische Zusammensetzung dieser sogenannten Splintkohle sehr von dem abzuweichen, was sie ihrem äussern Charakter nach verspricht.

II. Art. Cannelkohle.

1te Sorte: von Lancashire.

Diese Sorte kommt von Wigan, wo sie schon seit langer Zeit zu Tage gefördert wird. Von ihrer Fähigkeit Politur anzunehmen hängt ihre Verwendung zu Spielwerk, Geräthen und dergleichen ab.

Die Farbe ist graulich-schwarz stark, glänzend; der Bruch grobmuschlich; ist nicht zo hart als die Splintkohle und zersägbar; specifisches Gewicht 1,319.

Bestimmung der Asche:

I.	0,1706 Kohle hinterliessen	0,0043 Asche
II.	0,1825 » »	0,0047 »
	0,3531	0,0090

welches 2,548 pCt. beträgt

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurde erhalten:

I.	0,2937 Kohle gaben	0,890 Kohls. u.	Wasser			
II.	0,3178 »	»	0,962 »		0,1624	»
III.	0,2819 »	»	0,8545 »		0,1432	»

oder in 100 Theilen:	I.	II.	III.
Kohlenstoff	83,789	83,698	83,808
Wasserstoff		5,677	5,643
Sauerstoff u. Stickstoff		8,077	8,001
Asche	2,548	2,548	2,548

Das Atomverhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff ist in dieser Kohle wie 1,207 : 1,000 oder 6 : 5.

2te Sorte: von Edinburgh.

Diese Kohle wird in Schottland *Parrotkohle* (Papageikohle) genannt, weil ihre Theilchen beim Erhitzen mit einem krachenden Geräusch von einander fliegen. Sie kommt in sehr viel Gängen der Edinburgher Kohlen-Mienen vor. Sie zersplittert leicht, und man findet mitunter ziemlich wohlerhaltene Abdrücke von *Stigmaria ficoides* in derselben.

Die Farbe ist schwarz ohne grau; ihr Ansehen nähert sich dem glänzenden; unvollkommen muschlicher Bruch; zersägbar und zerbrechlich; specifisches Gewicht 1,318.

Die Bestimmung der Asche gab:

I.	0,2007 Kohlen liessen an Rückstand		0,0295	Asche
II.	0,1858 »	»	0,0268	»
	0,3865		0,0563	

entsprechen 14,566 pCt.

Die Analyse mit chromsaurem Blei gab:

I.	0,3022 Kohle gaben	0,737 Kohls. u.		0,1468	Wasser	
II.	0,294 »	»	0,7205 »		0,1434	»

Der Ausdruck für 100 Theile ist:

	I.	II.
Kohlenstoff	67,434	67,760
Wasserstoff	5,394	5,416
Stickstoff u. Sauerstoff	12,606	12,258
Asche	14,566	14,566
	100,000	100,000

Das Atomverhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff in dieser Kohle ist wie 1,020 zu 1,000 oder 1 : 1. Diess weicht von der Cannelkohle von Lancashire ab, stimmt aber mit der Splintkohle von Wylam Banks bei Newcastle überein. Zwischen Splint- und Cannelkohle herrschte jederzeit eine grosse Aehnlichkeit, welche nun auch durch obige Resultate unterstützt wird.

III. Art. Cherry-Kohle.

1te Sorte: von Jarrow bei Newcastle.

Diese Steinkohlensorte kommt in jeder Kohlenmiene mehr oder weniger vor, indem sie oft Lager und Durchgänge inmitten anderer Kohlen bildet. Das der Analyse unterworfene Muster war von einem dünnen Streifen genommen, durch welchen man bei dem Vertiefen eines Schachtes gekommen war.

Farbe ein schönes, sattes Schwarz; Ansehen harzähnlich glänzend; Längebruch gerade, uneben; Querbruch muschlich; nicht sehr hart und leicht zerbrechlich; specifisches Gewicht 1,266.

Die Asche bestimmt wie gewöhnlich:

I.	0,2567	Kohle hinterliessen	0,0045	Asche
II.	0,3457	» »	0,0056	»
	0,6024		0,0101	

betragend 1,676 pCt.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

I. 0,4164 Kohle gaben 1,2755 Kohls. u. 0,1895 Wasser
II. 0,3114 » 0,9575 » 0,1414 »

in 100 Theilen giebt diess:

	I.	II.
Kohlenstoff	84,694	84,998
Wasserstoff	5,054	5,043
Sauerstoff u. Stickstoff	8,576	8,283
Asche	1,676	1,676
	100,000	100,000

Atomverhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff in dieser Kohle wie 1,370 : 1,000 oder 4,110 : 3,000.

2te Sorte: von Glasgow.

Der grösste Theil der von Glasgow bezogenen Kohle besteht aus dieser Sorte, welche die Hauptmasse der oberen Lage bildet.

Farbe Gagatschwarz; Ansehen nicht so glänzend als bei der Jarrowkohle; in ihren andern Charakteren stimmt sie mit denen der vorhergehenden Species ganz überein; spez. Gew. 1,268

Bestimmung der Asche:

I.	0,2410 Kohle hinterliessen	0,0035 Asche	
II.	0,1810 »	» 0,0025	»
	0,4220	0,0060	

dieses kommt 1,421 pCt. gleich.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd.

I. 0,278 Kohle gaben 0,8148 Kohls. u. 0,1379 Wasser
II. 0,308 » » 0,9073 » 0,1494 »
III. 0,2721 » » 0,7983 » 0,1338 »

Für 100 Theile bekommen wir daher:

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	81,041	81,450	81,121
Wasserstoff	5,509	5,387	5,461
Sauerstoff u. Stickstoff	12,029	11,742	11,997
Asche	1,421	1,421	1,421
	100,000	100,000	100,000

Das Atomverhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff in dieser Kohle ist wie 1,216 : 1,000 oder 6 : 5. Hier findet sich also wieder ein Unterschied in den Analysen der 2 verschiedenen Sorten derselben Steinkohlenart.

IV. Art. Caking-Kohle.

1te Sorte: von Garesfield bei Newcastle.

Das Musterstück war von einem der untersten Striche der Newcastler Kohlenmienen erhalten worden. Diese Kohle ist sehr reichlich bituminöser Natur, und kocht oder schmilzt, wenn sie erhitzt wird, von welcher Eigenschaft auch ihr Name abgeleitet worden ist.

Farbe schwarz; Ansehen mattglänzend, harzähnlich; Längebruch grad; Querbruch uneben und feinkörnig.

Die Bruchstücke haben eine mehr oder weniger viereckige Gestalt. Sie ist weich und sehr leicht zerreiblich; zersägbar; spec. Gewicht = 1,280.

Bestimmung der Asche:

I.	0,2080	Kohle hinterliessen	0,0029	Asche.
II.	0,2800	»	0,0039	»
	0,4880		0,0068	

gleich 1,393 pCt.

Analyse mit chromsaurem Bleioxyd:

I.	0,2977	Kohle gaben	0,9434	Kohlens. u.	0,1383	Wasser.
II.	0,3149	»	» 1,0035	»	» 0,1509	»

oder in 100 Theilen:	I.	II.
Kohlenstoff	87,809	88,095
Wasserstoff	5,159	5,320
Sauerstoff u. Stickstoff	5,639	5,192
Asche	1,393	1,393
	100,000	100,000

Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff wie 1,377 : 1,000 oder 4 : 3.

2te Sorte: von South-Hetton.

Diese Kohle kommt in der Grafschaft Durham vor und liegt unter Magnesia-Kalkstein (Dolomit). Man betrachtet sie als eine der besten. Ihre äussern Merkmale stimmen mit denen der beschriebenen Sorte vollkommen überein. Specifisches Gewicht: 1,274.

Bestimmung der Asche:

I.	0,2400	Kohle hinterliessen	0,0060	Asche.
II.	0,2604	» »	0,0066	»
	0,5004		0,0126	

was 2,519 pCt. entspricht.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

I.	0,2929	Kohle gaben	0,8853	Kohlens. u.	0,1358	Wasser
II.	0,2705	» »	0,8116	» »	0,1265	»

Auf 100 berechnet giebt diess:

	I.	II.
Kohlenstoff	83,588	82,960
Wasserstoff	5,150	5,193
Sauerstoff u. Stickstoff	8,743	9,328
Asche	2,519	2,519
	100,000	100,000

Das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ist hier dasselbe wie in der oberen Sorte, nämlich 1,315 : 1,000 oder 4 : 3.

Digitized by Google

Zur besseren Uebersicht und Vergleichung finden sich in folgenden Tafeln die Durchschnittzahlen der verschiedenen Analysen einer jeden Sorte zusammengestellt.

Tafel I.

Kohlenart.	Vorkommen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.
Splintk.	Wylam.	74,823	6,180	5,085	13,912
	Glasgow.	82,924	6,491	10,457	1,128
Cannelk.	Lancashire.	83,753	5,660	8,039	2,548
	Edinburgh.	67,597	5,405	12,432	14,566
Cherryk.	Newcastle	84,846	5,048	8,430	1,676
	Glasgow.	81,204	5,452	11,923	1,421
Cakingk.	Newcastle.	87,952	5,239	5,416	1,393
	Durham.	83,274	5,171	3,036	2,519

Tafel II.

Kohlenart.	Vorkommen.	Sauerstoffmenge, nöthig zur vollkommenen Verbrennung von 100 Th. Kohle, nachdem der in derselben schon enthaltene Sauerstoff abgezogen ist.	Relative Wärmemenge, welches ein gleiches Gewicht Kohle ausgiebt, die Kohle von Edinburg = 100,000.	Relative Wärmemenge, welche ein gleiches Maass Kohle ausgiebt, die Kohle von Edinburg = 100,000
Splintk.	Wylam.	240,1	110,34	108,99
	Glasgow.	250,5	115,12	104,15
Cannelk.	Lancashire.	256,4	117,83	117,91
	Edinburgh.	217,6	100,00	100,00
Cherryk.	Newcastle.	253,9	116,68	112,07
	Glasgow.	244,0	112,12	107,78
Cakingk.	Newcastle.	266,7	122,56	119,03
	Durham.	250,2	114,98	111,13

Digitized by Google

Die erste Tafel bedarf keine Erklärung. Die zweite enthält in ihrer ersten Columne diejenige Menge Sauerstoff, welche 100 Theile der verschiedenen Kohlenarten zur vollständigen Verbrennung aus der Luft aufnehmen müssen. Durch diese Sauerstoffmenge wird der relative Brennwerth einer jeden Kohlenart ausgedrückt, wenn man annimmt, dass die von einem verbrennlichen Körper entwickelte Wärme im Verhältniss zu der Sauerstoffmenge steht, welche bei seiner vollkommenen Verbrennung verzehrt werden muss. Dasselbe Verhältniss auf Gewichte berechnet, ist in der zweiten und mit Beziehung auf das Volumen in der dritten Columne gegeben. Zum Beispiel: 100 Maass Cannel-Kohle von Lancashire geben eine durch die Zahl 17,91 ausgedrückte grössere Wärmemenge, als ein gleiches Volumen Edinburger Kohle; und 100 Gewichtstheile von der ersteren Kohle übertreffen die letztere an ausgegebener Hitze um den Betrag von 17,83.

Ueber die Anwendung des chromsauren Bleioxydes bei der Analyse organischer Körper;

von *Thomas Richardson.*

Das chromsaure Blei kann man durch Niederschlagen eines Bleisalzes mit doppelt chromsaurem Kali darstellen. Der Niederschlag muss ganz vorzüglich gut ausgewaschen und getrocknet werden. Das getrocknete Salz wird sodann in einem reinen hessischen Tiegel sorgfältig bis zum Schmelzen geglüht. Der ausgegossene Fluss wird

gepulvert und ist nun zur Analyse verwendbar. Wenn das Salz gehörig geschmolzen war, so zieht es nachher nicht so leicht Feuchtigkeit an, als diess in dem anderen Falle geschehen würde, und besitzt sodann einen grossen Vorzug vor dem Kupferoxyd. Ehe man das gepulverte Salz verwendet, ist es hinlänglich, wenn man es zuvor eine Zeitlang an einen warmen Ort stellt. Die Mischung mit dem organischen Stoffe, der analysirt werden soll, wird genau auf dieselbe Weise gemacht, wie mit Kupferoxyd, nur muss man Sorge tragen, sie möglichst innig zu machen, da hier jedesmal in gleichen Raumtheilen der Verbrennungsröhren eine grössere Menge des organischen Stoffes auf einmal der Wirkung der Hitze ausgesetzt wird, als diess bei Anwendung von Kupferoxyd der Fall ist. Die Verbrennungsröhren, deren man sich hierbei bedient, haben etwa 25 Centimeter Länge und 1,0 bis 1,1 Centimeter Durchmesser. Es ist fast überflüssig, auf eine möglichst allmählige Ausführung der Verbrennung aufmerksam zu machen.

Die Anwendung des chromsauren Bleioxydes erlaubt uns viel grössere Quantitäten einer Substanz der Analyse zu unterwerfen, als des Kupferoxyds, was von seinem grossen specifischen Gewicht herrührt. Während der ganzen Verbrennung entwickelt sich Sauerstoffgas aus der Oeffnung des Kaliapparates, was von einer grossen Neigung des chromsauren Salzes herrührt, in ein basisches Salz verwandelt zu werden. Dieser Umstand, und überhaupt die grosse Menge des in diesem Salze enthaltenen Sauerstoffes, machen seine Anwendung zur Verbrennung solcher Körper, die verhältnissmässig eine grosse Menge Kohlenstoff enthalten, und desshalb nur schwierig vollkommen verbannt werden, in hohem Grade vortheilhaft. Dasselbe giebt ferner ein vortreffliches Mittel zur Analyse

Chlor-Brom u. s. w. haltiger Verbindungen, da die Chlorüre, Bromüre u. s. w. des Bleies nicht flüchtig sind. Wir verdanken die Einführung dieser Körper in die organische Analyse dem Hrn. Prof. Liebig.

Die folgende Analyse, welche von gewöhnlichem Zucker gemacht wurde, kann als Beweis der mit diesem Verbrenner zu erreichenden Genauigkeit dienen:

0,8166 Gramme Zucker gaben:
1,241 Kohlensäure,
0,4725 Wasser,

oder auf 100 berechnet:

		Theorie:
Kohlenstoff	42,02	42,403
Wasserstoff	6,40	6,390
Sauerstoff	51,58	51,207
	100,000	100,000.

Ueber das Chlorophenis und die Chlorophenisin- und Chlorophenesensäure;

von *Aug. Laurent.*

In einer früheren Abhandlung über eine Theorie der organischen Verbindungen, suchte ich darzuthun, dass, wenn man das Gesetz kenne, nach welchem gewisse Körper in einander übergehen, man die neuen Verbindungen bei einem gegebenen Körper vorhersehen könne, welche er unter dem Einfluss zersetzungsfähiger Agentien bilden

kann; ebenso kann man auch die unbekannte Quelle des Entstehens eines Körpers, dessen Natur man kennt, bestimmen. In folgendem Satze fasste ich dieses zusammen: «Ist ein abgeleitetes Radical gegeben, so kann man sein Grund-Radical entdecken, wenn man die vertretenden Körper durch den ursprünglich vorhandenen oder so angenommenen Wasserstoff ersetzt.» Diesen Satz zu unterstützen, ist der Zweck dieser Abhandlung.

Ich destillirte 2 oder 3 Litre von dem Theer, den man aus Steinkohle in den Leuchtgasfabriken erhält, und sammelte nur die zuerst übergehenden Portionen auf, weil das Product dann klebrig wurde.

Ich leitete in das gelbliche destillirte Oel einen Tag lang Chlorgas und setzte es dann einer Kälte von 10° aus; es setzte sich viel Naphthalin ab, welches ich vermittelst Leinwand davon trennte. In das filtrirte Oel wurde noch 2 Tage lang Chlorgas geleitet, worauf es sich verdickte und bei mehrstündigem Erkälten in Eis chlorwasserstoffsaures Chloronaphthales absetzte. Nach dem Abgiessen von letzterem unterwarf ich das Oel in einer sehr grossen Retorte der Destillation. Im Anfang blähte es sich durch sich entwickelndes Chlor stark auf, dann destillirte das Oel, von Salzsäuredämpfen begleitet; zuletzt wurde es schwarz, dick, und nahm das zwei- oder dreifache Volumen der angewendeten Flüssigkeit ein, worauf die Destillation unterbrochen wurde.

Das ölige Destillat übergoss ich in einer geräumigen Flasche nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure unter starkem Umschütteln, wobei sich viel Salzsäure entwickelte; es wurde mit Schwefelsäurezusatz so lange fortgefahren, als sich noch saure Dämpfe entwickelten. Die auf dem Boden der Flasche befindliche Schwefelsäure nahm ich mit einer Pipette weg und wusch das Oel mit

viel Wasser. Die abgenommene Schwefelsäure war rosenroth gefärbt, und setzte beim Sättigen mit einem Alkali eine unerträglich riechende Materie ab. Das gewaschene Oel behandelte ich in einem grossen Ballon mit Aetzammoniak, wodurch alles zu einer weisslichen, halbfesten Masse wurde; zu gleicher Zeit fand schwache Temperaturerhöhung statt.

Das verdickte Product kochte ich mit hinlänglichem Wasser; der grössere Theil löste sich auf, welche Auflösung kochend auf ein Filter gegossen wurde.

Am Boden des Ballons blieb eine braunölige Materie; bei Zusatz von Ammoniak verdickte sie sich noch; ich kochte die ammoniakalische Verbindung von Neuem und nach dem Filtriren blieb wieder ein braunes Oel, welches sich durch Ammoniak nicht mehr verdickte; dieses wurde besonders aufgehoben.

Die wässrige Auflösung setzte in der Kälte eine körnige krystallinische Substanz ab; ich löste sie wieder in Wasser auf und vereinigte alle Flüssigkeiten. Sie enthielten ein Gemische von chlorophenesen- und chlorophenisinsaurem Ammoniak, von einem röthlichen Farbstoffe begleitet. Ich setzte mit dem fünf- bis sechsfachen Wasser verdünnte Salpetersäure bis zu schwacher Trübung der Flüssigkeit zu; es erzeugte sich ein braunröthlicherNiederschlag, von dem abfiltrirt wurde. Zu dem Filtrat setzte ich einen kleinen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure, wodurch sich ein reichlicher, weisser, gallertartiger Niederschlag bildete, welcher sich durch Umschütteln, beinahe wie geronnene Milch, flockig vereinigte. Der verworrene, mikroscopische Nadeln bildende, Niederschlag wurde auf einem Filter gewaschen, getrocknet und dann destillirt. Das Destillat ist ein Gemenge von Chlorophenesen- und Chlorophenisinsäure. Um sie zu

Digitized by Google

trennen, kocht man sie mit überschüssigem kohlensaurem Natron, welches die feste Chlorophenisinsäure auflöst und die ölartige Chlorophenesensäure zurücklässt. Die Chlorophenisinsäure trennt man durch Salpetersäure von dem Natron und reinigt sie durch Destillation.

Chlorophenisinsäure. Sie ist weiss, fest und besitzt einen ausserordentlich haftenden, characteristischen Geruch. Sie ist in Wasser unlöslich, theilt ihm aber seinen Geruch mit; sehr leicht in Alkohol und Aether löslich; setzt man Wasser zu einer sehr concentrirten alkoholischen Auflösung, so schlagen sich Oeltropfen nieder, welche sich nur in dem Maasse, als das Wasser den Alkohol entzieht, verdicken.

Mit wenig Weingeist gemischtes Wasser löst diese Säure beim Kochen auf, und in der Kälte setzt sie sich in Gestalt von langen Nadeln, welche ich für Prismen mit rhombischer Basis halte, ab.

Sie schmilzt bei 44° und kocht bei 250°; sie verdampft ohne Zersetzung und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Auf einem Platinblech erhitzt, entzündet sie sich und brennt mit russender, an den Rändern grüner, Flamme.

Schwefelsäure und Salzsäure wirken nicht darauf ein. Salpetersäure färbt sie zuerst braunroth, dann zersetzt sie sie beim Kochen und erzeugt ein neues krystallinisches, sehr flüchtiges Product. Chlor verändert es nur schwierig in der Wärme.

1) 0,400 Grm. Säure mit Kupferoxyd verbrannt, gaben
0,5245 Grm. Kohlensäure = 0,14503 Kohlenstoff.
0,0650 Grm. Wasser = 0,00722 Wasserstoff.

2) 0,400 Grm. Säure gaben
0,520 Grm. Kohlensäure = 0,14378 Kohlenstoff,
0,072 Grm. Wasser = 0,00799 Wasserstoff.

3) 0,500 Grm. Säure in einer mit Aetzkalk erfüllten Röhre erhitzt, gaben mit salpetersaurem Silberoxyd

1,014 Chlorsilber = 0,250 Chlor.

Diess entspricht in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{24}	917,16	35,34	36,25	35,94
H_8	50,00	1,93	1,80	1,99
Cl_6	1327,95	51,17	50,00	50,00
O_3	300,00	11,56	11,95	12,07.
	2595,11	100,00	100.00	100,00.

4) 0,518 Grm. chlorophenisinsaurer Baryt gaben

0,221 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,145 Baryt;

dieses macht 27,99 pCt. und entspricht der Formel:

$C_{24}\ H_6\ Cl_6\ O_2$	= 2482,40	72,19	72,01
B_aO	= 956,88	27,81	27,99
Atomgewicht	= 3439,28	100,00	100,00.

Die destillirte Säure enthält 1 Atom Wasser, ihre Formel ist $C_{24}\ H_6\ Cl_6\ O_2 + H_2\ O$.

Chlorophenisinsaure Salze. Erhitzt brennen sie mit russender, am Rande grüner Flamme, unter Verbreitung des characteristischen Geruchs der Chlorophenisinsäure. Beim Destiliren geben sie Chlorophenisinsäure; der Rückstand ist Chlorür mit Kohle gemischt; Salpetersäure bewirkt in der Auflösung einen voluminösen Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd einen lebhaft gelben, der beim Kochen grünlich wird.

Doppelt chlorophenisinsaures Ammoniak. Wenn man das neutrale chlorophenisinsaure Ammoniak abdampft, so setzt sich ein saures, in feinen kurzen Nadeln krystallisirtes Salz ab; in kaltem Wasser ist es wenig, aber leicht in weingeisthaltigem löslich.

In einem Trichter der Sonne ausgesetzt sublimirt es zum Theil und hängt sich als sehr leichte wollige Flocken an den Wänden des Trichters an. In einer Retorte destillirt entwickelt sich Ammoniak, Stickgas, unzersetztes chlorophenisinsaures Ammoniak, Chlorophenisin- und Chlorophenesen-Säure.

1) 0,400 des getrockneten Salzes gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4535 Kohlensäure = 0,12539 Kohlenstoff und 0,1010 Wasser = 0,01121 Wasserstoff.

2) 0,400 Salz entwickelten 3,40 pCt. Stickgas.

3) 0,400 Salz gaben, mit Kalk und salpetersaurem Silberoxyd eine Quantität Chlorsilber, welche 47,10 pCt. Chlor entspricht.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	917,16	32,58	31,348
H_{12}	81,14	2,88	2,803
Cl_6	1327,80	47,17	47,100
O_4	400,00	14,23	15,349
N	88,50	3,14	3,400
	2814,60	100,00	100,000.

Wie und aus welchem Körper entsteht die Chlorophenisinsäure? Der Theer enthält wohl verschiedene Substanzen; ich kenne davon nur noch zwei, Naphthalen und Paranaphthalen, aber weder das eine noch das andere kann Chlorophenisinsäure mit Chlor bilden, da sie keinen Sauerstoff enthalten.

Nach meiner Theorie werden alle Säuren durch ein abgeleitetes Radical repräsentirt, welches mit Sauerstoff im Ueberschuss verbunden ist, und, um das Grundradical zu finden, muss man die vertretenden Körper durch ihr Aequivalent Wasserstoff ersetzen; da die Chlorophenisin-

säure nur 2 Atome Sauerstoff enthält, so giebt es auch nur 2 Darstellungsweisen ihrer rationellen Formel.

1) C_{24} H_6 Cl_6 O + O, abgeleitet von C_{24} H_{14}.

2) C_{24} H_6 Cl_6 + O_2, abgeleitet von C_{24} H_{12}.

Welches Radical muss man wählen? Nach meiner Theorie muss die Zahl der Atome des Kohlenstoffs zu der der Atome des Wasserstoffs in einem einfachen Verhältnisse stehen; das erste Radical giebt das von 12 : 7 und das zweite das von 2 : 1. Ich nehme das letztere an, nach welchem im Theer ein Radical C_{24} H_{12} besteht; Diess wäre nichts anderes als Benzin. Es ist nichts natürlicher als die Annahme, dass der Theer selbst Benzin oder eine seiner Verbindungen enthält. Wirkt Chlor auf Benzin, so entsteht Chlorbenzon, dessen Formel nach Peligot ist C_{24} H_{12} + Cl_{12}. In einer anderen Abhandlung habe ich gezeigt, dass meine Theorie mich bestimmte eine andere Anordnung in den Atomen dieser Verbindung anzunehmen; ich habe sie auf folgende Weise dargestellt:

$$C_{24}\ H_6\ Cl_6 + H_6\ Cl_6.$$

Hier enthält das Chlorbenzon dasselbe Radical wie die Chlorophenisinsäure; wo kommt aber der Sauerstoff dieser letzteren her? da der Theer die Säure nicht enthält, so muss der Sauerstoff in Gestalt von Wasser mit dem Benzin verbunden seyn; ich schloss daraus, dass in dem Theer ein Benzinhydrat existire oder ein *Theergeist*, analog dem *Holzgeist* und *Weingeist*, welcher erstere die Formel C_{24} H_{12} + H_4 O_2 habe.

Wirkt Chlor auf dieses Hydrat, so wird H_4 des Wassers ohne Substitution entzogen, und H_1 H_2 . . . H_{12} des Radicals mit Substitution; die 2 Atome Sauerstoff müssen zur Säuerung des Radicals übrig bleiben. Man erhält so eine Reihe von Säuren, deren allgemeine Formel C_{24} (H, Cl$)_{12}$ + O_2 seyn wird, d. h. das Verhältniss der Atome des Wasserstoffs zu denen des Chlors mag

Digitized by Google

seyn, wie es will, so wird ihre Summe 12 seyn. Die Chlorophenisinsäure ist in diesem Falle und folgende Gleichung zeigt ihre Bildung:

$$(C_{24}\ H_{12} + H_4\ O_2) + Cl_{16} = (C_{24}\ H_6\ Cl_8 + O_2) + H_{10}\ Cl_{10},$$ welche letztere sich entwickelt.

Chlorophenesensäure. Das erste Mal, als ich diese Säure vermittelst kohlensauren Natrons darstellte, schenkte ich ihr wenig Aufmerksamkeit, weil ich sie für eine Art von in Ammoniak löslichem Oele ansah, und versäumte alles erhaltene aufzubewahren; die Analyse der Chlorophenisinsäure war aber so wichtig für die im Theere enthaltenen Materien, dass ich die mir noch übriggebliebene Chlorophenesensäure wieder vornahm, um sie zu untersuchen. Durch Destillation gereinigt ist sie ölartig und besitzt einen der vorhergehenden ähnlichen Geruch; sie ist ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser ist sie nicht löslich, aber sehr reichlich in Alkohol und Aether. Kochende Salpetersäure erzeugt damit eine krystallinische, sehr flüchtige Materie, welche wahrscheinlich dieselbe ist, welche man mit Chlorophenisinsäure erhält.

Giesst man Aetzammoniak auf die ölartige Säure, so gesteht sie plötzlich zu einer krystallinischen Substanz. Der Luft ausgesetzt verliert die Verbindung nach und nach das Ammoniak und wird wieder ölartig; durch Ammoniak verdickt sie sich wieder von neuem; dieses Salz ist in Wasser löslich. Ich kann die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak nicht für hinreichend zur Reinigung der Chlorophenesensäure ansehen; es konnte demnach auch die Analyse nicht zu dem berechneten Resultate führen, welches ich angenommen habe.

0,3465 Grm. Säure gaben mit Kupferoxyd verbrannt,
0,5200 Grm. Kohlensäure = 0,14378 Kohlenstoff, u.
0,0880 Grm. Wasser = 0,00977 Wasserstoff.

Digitized by Google

Eine andere Portion Säure mit Kalk erhitzt, gab mit salpetersaurem Silberoxyd eine Quantität Chlorsilber, welche 43,00 pCt. Chlor entsprach.

Diese Zahlen können zu folgender Formel führen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	917,16	42,35	41,49
H_{10}	62,50	2,88	2,82
Cl_4	885,28	40,89	43,00
O_3	300,00	13,88	12,69
	2164,94	100,00	100,00

Nimmt man, wie in der Chlorophenisinsäure, ein Atom Wasser an, so hat man die Formel

$$C_{24}\ H_8\ Cl_4\ O_2 + H_2\ O.$$

Allein die Analyse gab mir 2 pCt. Chlor mehr und 1 pCt. Kohlenstoff weniger als das berechnete Resultat; dieser Unterschied erklärt sich dadurch, dass die Säure nach Verlauf einiger Wochen ein wenig Chlorophenisinsäure absetzte, welche reicher an Chlor und ärmer an Kohlenstoff ist. Die Formel der ölartigen Säure zeigt augenscheinlich, dass das Chlor, indem es auf den Theer einwirkt, sie vor der festen Säure bildet, und dass sie durch Ueberschuss von Chlor in letztere umgewandelt wird.

Es ist klar, dass wenn man der Chlorophenisinsäure 2 Atome Chlor entziehen und diese durch 2 Atome Wasserstoff ersetzen könnte, man wieder Chlorophenesensäure erhielte.

Chlorophenis. Wie man gesehen hat, nahm ich in dem Chlorbenzon und in der Chlorophenisinsäure dasselbe Radical an. In meiner Theorie über die abgeleiteten Radicale stellte ich folgenden Satz auf: *Ist das Chlor nicht in dem Radicale selbst enthalten, so wird man es durch Kali entziehen können, ist es aber in dem*

Digitized by

Radical selbst, so wird diess nicht der Fall seyn. Da ich das Chlorbenzon als C_{24} H_6 Cl_6 + H_6 Cl_6 angenommen habe, so folgt daraus, dass man ihm durch Kali H_6 Cl_6 entziehen und das Radical C_{24} H_6 Cl_6 erhalten könne. Um diese Vermuthung zu bestätigen, destillirte ich Benzoesäure mit überschüssigem Kalkhydrat, um Benzin darzustellen; nach der Rectification brachte ich das Product in eine Flasche mit Chlorgas und setzte es dem Sonnenlicht aus: es bildeten sich Krystalle, allein sie waren nicht von der, von Mitscherlich und Peligot angeführten, röthlichen Substanz begleitet. Die Krystalle wurden in kochendem Alkohol gelöst, und beim Erkalten erhielt ich Krystalle, welche in ihrem Schmelzpunct so verschieden von den, von Peligot erhaltenen, waren, dass ich sie analysiren zu müssen glaubte.

0,500 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4515 Grm. Kohlensäure = 0,12484 Kohlenstoff und 0,1030 Wasser = 0,01143 Wasserstoff. Diese Zahlen entsprechen folgender Formel:

		Berechnet	Gefunden
C_{24}	917,16	25,16	24,967
H_{12}	75,00	2,06	2,285
Cl_{12}	2655,84	72,78	72,748
	3648,00	100,00	100,000

Diese Formel stimmt mit der von Peligot gegebenen überein, allein nach diesem Chemiker schmilzt das Chlorbenzon bei 50°, und die von mir erhaltenen Krystalle schmelzen zwischen 135°, — 140°.

Ich kochte diese Krystalle mit einer weingeistigen Auflösung von Kali und setzte nach einigen Minuten Wasser zu, um das Chlorkalium aufzulösen; es schied sich eine ölartige Materie ab, welche ich noch einmal mit Kali behandelte, worauf ich das Oel von neuem durch

Wasser abschied und über Chlorcalcium rectificirte; es war farblos, schwerer als Wasser, ohne Zersetzung flüchtig, in Alkohol und Aether löslich, weder durch Salpetersäure noch durch Chlor oder Kali zersetzbar.

0,393 Grm. gaben bei der Analyse 0,567 Grm. Kohlensäure = 0,15678 Kohlenstoff und 0,061 Grm. Wasser = 0,00677 Wasserstoff.

Diese Zahlen entsprechen folgender Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	917.16	40,20	39,89
H_6	37,50	1,64	1,72
Cl_6	1327,92	58,16	58,39
	2282,58	100,00	100,00

Diess ist die Formel des von mir in der Chlorophenisinsäure und in dem Chlorbenzon angenommenen Radicals, welches ich *Chlorophenis* nenne.

Bei der Darstellung der Chlorophenesen- und Chlorophenisinsäure blieb, wie wir gesehen haben, nach der Behandlung des Oels mit Ammoniak, eine ölartige Materie zurück; diese destillirte ich und nahm die letzte Portion besonders ab; in der Kälte setzte sich daraus eine in Nadeln krystallisirte Subztanz ab, welche alle Eigenschaften des Chloronaphthalos besass.

Das Grundradical der vorhergehenden Säuren nenne ich *Phen*, (von *φαίνω*, leuchte), da sich das Benzin in dem Leuchtgase findet. Den Namen Benzin habe ich desswegen verworfen, weil ich dafür halte, dass jeder Kohlenwasserstoff einen besonderen unabhängigen Namen tragen müsse, und weil es unmöglich ist die Benennungen von Benzin abzuleiten, ohne sie mit den zahlreichen Verbindungen des Benzoyls zu verwechseln.

Ausserdem sind die Zusammenstellungen zwischen der Chlorophenisinsäure und dem Benzin nur noch Hy-

Digitized by Google

pothesen, und man kann, in der Erwartung, dass sie bestätigt werden, die Benennung Benzin beibehalten, und sie später verändern.

Bei Bildung der von Phen abgeleiteten Namen befolgte ich die von mir für die Naphthalinverbindungen vorgeschlagene Nomenclatur, d. h. wenn in dem Radical ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Sauerstoff Chlor etc. vertreten wird, so endigt sich der Name der Verbindung mit einer Sylbe in a, werden 2, 3, 4, 5, Aequivalente Wasserstoff vertreten, so endigt er sich auf e, i, o, u. Mit Hülfe dieser Nomenclatur kann man die Formel eines Körpers angeben, wenn man seinen Namen kennt und umgekehrt.

Allgemeine Formel der von Phen abgeleiteten Radicale:

$$C_{24}\ (H,\ Cl,\ Br,\ O^{1}/_{2}\ \text{etc.})\ 12.$$

Phen	$C_{24}\ H_{12}$
Phenhydrat (Theergeist)	$C_{24}\ H_{12} + H_4\ O_2$
Phenas (unbekannt)	$C_{24}\ H_{10}\ O$
Nitrophenas	$C_{24}\ H_{10}\ O + N_2\ O_3$
Chlorophenes (unbekannt)	$C_{24}\ H_8\ Cl_4$
Chlorophenesensäure	$C_{24}\ H_8\ Cl_4 + O_2$
Chlorophenis	$C_{24}\ H_6\ Cl_6$
Chlorwasserstoffsaures Chlorophenis	$C_{24}\ H_6\ Cl_6 + H_6\ Cl_6$
Chlorophenisinsäure	$C_{24}\ H_6\ Cl_6 + O_2$ [1])

(Annal. de Chimie et de Physique. T. LXIII. p. 27.)

---

[1]) Es ist zu bemerken dass in der obigen Abhandlung des Hrn. Laurent ausnahmsweise das kleine Atomgewicht des Kohlenstoffs der französischen Chemiker beibehalten ist, wornach die Anzahl der Atome auf die Hälfte vermindert werden muss, um mit unsern Formeln vergleichbar zu seyn. #

Digitized by

Untersuchungen über den im Viehfutter enthaltenen Stickstoff, und über die Aequivalenten des ersteren;

von *Boussingault.*

Bei der Angabe des in den verschiedenen Fütterungsmitteln enthaltenen Stickstoffs hatte ich hauptsächlich im Auge, eine Basis zu suchen, welche als fixer Punkt dienen könnte, um ihre nährende Kraft vergleichungsweise zu messen.

Schon seit längerer Zeit suchten die unterrichtetsten Landwirthe in Deutschland und England diese wichtige Frage der Landwirthschaft zu lösen. Zu diesem Zweck haben Thaer und mehrere andere Beobachter als Resultat ihrer Erfahrung, Zahlen angegeben, welche die Gewichtsverhältnisse ausdrücken, in welchen die verschiedenen Fütterungsmittel, das eine durch das andere vertreten werden könnten. Diese Zahlen sind als wirkliche Aequivalente zu betrachten, sie zeigen z. B. an, dass eine gewisse Quantität Heu oder Wurzeln durch eine andere von Blättern oder Samenkörnern ersetzt werden kann, um auf gleiche Weise, sey es nun einen Mastochs oder ein Arbeitspferd zu nähren.

Bei Betrachtung dieser Aequivalente von verschiedenen Beobachtungen bemerkt man gleichwohl sehr bedeutende Verschiedenheiten. Es konnte aber nicht anders seyn; zuerst ist es unmöglich, dass die Beobachtungen, welche zur Feststellung derselben dienten, genau unter gleichen Bedingungen angestellt wurden, dann ist es sehr schwer, genau die günstige oder schädliche Wirkung zu schätzen, welche eine Veränderung des Nahrungsregims

Digitized by Google

auf die Thiere hervorbringt; es handelt sich darum anzugeben, ob ein Ochse an Fleisch zugenommen, oder ob ein Pferd an Kraft verloren oder gewonnen hat; ohngeachtet ihrer Unvollkommenheit sind diese Aequivalentenzahlen nützlich gewesen und noch heute richten sich die Landwirthe darnach, welche weder die Muse noch die Mittel haben, sich durch eigene Erfahrung davon zu unterrichten.

Alle vegetabilische Substanzen, welche den Thieren als Nahrungsmittel dienen, enthalten eine gewisse Quantität stickstoffhaltiger Materien. Man weiss, nach den schönen Arbeiten von Magendie, dass die des Stickstoffes beraubten Nahrungsmittel zur Unterhaltung des Lebens nicht geeignet sind. Die Untersuchungen dieses berühmten Physiologen zeigen, dass die Thiere, welche einem nicht stickstoffhaltigen Nahrungsregim unterworfen wurden, ihre Wohlbeleibtheit verlieren und bald sterben. Das Mehl der Cerealien enthält ein, seiner Natur nach, den stickstoffhaltigen Materien von thierischem Ursprung analoges Princip. Dieses Princip, in dem Getraide zuerst von Beccaria entdeckt, wurde mit dem Namen des vegetabilischen Klebers bezeichnet. Später fand Rouelle in den meisten vegetabilischen Säften eine durch Hitze gerinnbare Materie, welche in dieser Hinsicht eine gewisse Aehnlichkeit mit thierischem Eiweiss zeigt. Diese Substanz nannte Einhoff *vegetabilisch-animalisches* Princip, und versuchte in den Analysen, die er von verschiedenen Nahrungspflanzen machte, dessen Menge anzugeben. Einhoff nahm an, und Jedermann glaubte diess mit ihm, dass der Zucker, das Gummi und Stärkmehl und das vegetabilisch-animalische Princip mit einander den nährenden Theil eines Vegetabils bildeten. Von dieser Idee ausgehend, sucht er bei gewissen Vegetabilien den Werth

Digitized by Google

als Nahrungsmittel zu vergleichen, nach den verschiedenen Quantitäten dieser darin gefundenen Materien.

Zur Zeit als Einhoff seine Analysen ausführte, war die von Magendie entdeckte Hauptsache noch unbekannt. Gegenwärtig scheint es wohl bewährt, dass eine Pflanze, welche neben ihrer Holzfaser nur Zucker, Stärkmehl oder Gummi enthält, nicht als Nahrungsmittel betrachtet werden würde. Man nimmt an, dass die nährende Kraft hauptsächlich in dem Kleber und dem vegetabilischen Eiweiss sitze, welche sich darin befinden können, und alles berechtigt uns zu der Annahme, dass eine vegetabilische Substanz um so nahrhafter ist, ein je grösseres Verhältniss von animalisirten Principiën sie enthält: d. h. also z. B. die Qualität der Mehlarten von Cerealien nimmt mit der Quantität des darin enthaltenen Stickstoffs zu, oder, da die Leguminosen reicher an stickstoffhaltigen Principien sind als die Cerealien, so sind sie wohl auch auf andere Weise nährend. Die Folge der Untersuchung, in welche ich eingegangen bin, ist, dass die nährende Kraft eines vegetabilischen Nahrungsmittels der Quantität Stickstoff, welche es enthält, proportional seyn müsse; es ist wahr, dass nicht alle stickstoffhaltigen Substanzen vegetabilischen Ursprungs als Nahrungsmittel betrachtet werden können. Die Chemie zeigt uns, dass heftige Gifte und wirksame Medicamente darunter sind; diese Substanzen sind aber in den Nahrungspflanzen nicht in schätzbarer Quantität enthalten, und wenn eine vegetabilische Substanz von den Thieren als Nahrung angenommen wird, so kann man daraus schliessen, dass sie kein schädliches Princip enthält.

Wir nehmen also den Sitz der nährenden Eigenschaft des Viehfutters in der darin enthaltenen stickstoffhaltigen Materie an; und setzen die nährende Kraft der Quantität

Digitized by Google

Stickstoff proportional, die in ihre Zusammensetzung eingeht. Bei Verfolgung dieser Arbeit wird man sehen, dass die von dem Stickstoffgehalt des Viehfutters abgeleiteten Aequivalentenzahlen sich oft denen nähern, welche als die mittleren der practischen Resultate angegeben wurden. Ich habe alle Ursache zu hoffen, dass die Aequivalententafel, nach meinem theoretischen Principe aufgestellt, mit einigem Vortheil die, durch Beobachtungen der Landwirthe gebildete, ersetzen wird, und dass die Zahlen, welche darin diejenigen Fütterungsmittel repräsentiren, welche noch nicht das Object vergleichender Versuche waren, durch die Erfahrung bestätigt würden.

Bei meinen Untersuchungen schränkte ich mich auf die Bestimmung der Stickstoffmenge ein; ich vernachlässigte mit Vorsatz die anderen Principien zu bestimmen. Eine vollständige Analyse würde die Arbeit besonders in die Länge gezogen haben, ohne viel zu ihrem Interesse beizutragen; ich habe aber sorgfältig den Wassergehalt bestimmt, und die Stickstoffbestimmung immer mit längerer Zeit bei 100° ausgetrockneten Materien angestellt. Man konnte dann die in dem trocknen und nicht getrockneten Viehfutter enthaltenen Stickstoffquantitäten berechnen.

Ich glaubte mit der Untersuchung des Waizenklebers beginnen zu müssen; dieses Princip ist in vielen vegetabilischen Substanzen enthalten und das, was man mit dem Namen Eiweiss oder Käsestoff der Pflanzen bezeichnet, sind wahrscheinlich nur geringe Modificationen desselben. Ueberdiess war die Elementarzusammensetzung des Klebers unbekannt; man wusste bloss, dass er stickstoffhaltig sey.

Der nach dem Verfahren von Beccaria dargestellte Kleber ist ein Gemische von verschiedenen Materien. Nach Berzelius enthält er Stärkmehl, Eiweissstoff, Kleber, und in geringerer Menge ein anderes Princip, wel-

Digitized by Google

ches man *Pflanzenleim* genannt hat. Um den Kleber rein zu erhalten, behandelt man den Kleber von Beccaria mit kochendem Weingeist, decanthirt und lässt erkalten, wobei die Flüssigkeit milchig wird; es setzt sich Gummi und etwas Pflanzengallerte ab. Man fügt nun, um von der völligen Präcipitation des Gummis überzeugt zu seyn, kalten Weingeist zu, filtrirt und dampft ab.

Bei 100° getrocknet, ist der Kleber sehr brüchig, durchscheinend, und von gelblich weisser Farbe. Beim anfangenden Schmelzen verbrennt er unter Ausstossung von thierisch brenzlichem Geruche.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde bei allen Versuchen das Verfahren von Dumas in Anwendung gebracht.

I. 0,300 Kleber gaben 0,586 Kohlensäure und 0,025 Wasser.

II. 0,300 gaben 0,581 Kohlensäure und 0,203 Wasser.

I. 0,300 gaben 36,1 Cub. Centim. Stickgas bei 8° C. und 741,0 Mm. Barom.

II. 0,300 gaben 36,3 C. C. Stickgas bei 5° C. und 730,9 Mm. Barom.

	I.	II.
Kohlenstoff	0,540	0,535.
Wasserstoff	0,075	0,076.
Sauerstoff	0,239	0,245.
Stickstoff	0,146	0,144.
	1,000	1,000.

Diese Zusammensetzung nähert sich der des thierischen Eiweisses, wie sie von Thénard und Gay-Lussac angegeben ist:

Das Eiweiss enthält:

Kohlenstoff	0,529
Wasserstoff	0,075
Sauerstoff	0,240
Stickstoff	0,157
	1,000

Digitized by Google

Der Verfasser bestimmte nun in den verschiedenen Fütterungsmitteln den Stickstoffgehalt, wobei ihm das gewöhnliche Heu als Vergleichungs- und Ausgangspunkt diente, indem er dessen Aequivalent = 100 setzte; aus den Resultaten wurde folgende Tabelle entworfen:

Substanzen.	Wasserverlust bei 100°.	Stickstoff in der trockn. Substanz.	Stickst. i. d. nicht getrockn. Subst.	Theoret. Aequivalente.	Practische Aequivalente.	Namen der Verfasser, welche die practischen Aequivalente angegeben haben.
Gewöhnliches Heu	0,112	0,0118	0,0104	100	100	
Rother Klee, blühend abgeschnitten	0,166	0,0277	0,0176	60	90	Thaer.
Grüner Klee	—	—	0,0050	208	—	
Luzerner Klee	0,166	0,0166	0,0138	75	—	Thaer
Grün. Luzern. Klee	—	—	0,0030	347	90	
Blätter v. getrockneten Wicken	0,110	0,0157	0,0141	74	83	
Waizenstroh	0,193	0,0030	0,0020	520	400	Thaer.
Roggenstroh	0,122	0,0020	0,0017	611	400	
Haferstroh	0,210	0,0036	0,0019	547	400	
Gerstenstroh	0,110	0,0026	0,0020	520	400	
Kartoffeln	0,923	0,0180	0,0037	281	200	
Erdartischocken (Topinambour)	0,755	0,0220	0,0042	248	205	Block.
Kopfkraut	0,923	0,0370	0,0028	371	429	Thaer.
Möhren	0,876	0,0240	0,0030	347	319	Thaer 300. Midleton 338.
Runkelrüben	0,905	0,0270	0,0026	400	397	Einhoff, Thaer, Schwertz.
Steckrüben	0,918	0,0220	0,0017	612	607	Einhoff, Thaer, Midleton, Marre.
Kleine weisse Bohn.	0,079	0,0550	0,0511	20	—	
Gelbe Erbsen	0,167	0,0408	0,0340	31	30	Block.
Weis. Schminkboh.	0,050	0,0430	0,0408	25	—	
Linsen	0,090	0,0440	0,0400	26	—	
Wicken	0,146	0,0513	0,0437	24	—	
Oelkuchen	0,105	0,0550	0,0492	21	—	
Mais	0,180	0,0200	0,0164	63	59	
Buchwaizen	0,125	0,0240	0,0210	50	—	
Waizen	0,105	0,0238	0,0213	49	27	Block.
Roggen	0,110	0,0229	0,0204	51	33	Block.
Gerste	0,132	0,0202	0,0176	59	54	Einhoff, Block.
Hafer	0,124	0,0222	0,0192	54	61	Einhoff, Block.
Waizenmehl	0,123	0,0260	0,0227	46	—	
Gerstenmehl	0,130	0,0220	0,0190	55	—	

Digitized by Google

Unter den in dieser Tabelle aufgenommenen Substanzen sind einige, welche beinahe ausschliesslich nur als Nahrungsmittel für Menschen dienen. Da es von Nutzen seyn kann, den Stickstoffgehalt derselben unter sich zu vergleichen, so habe ich noch folgende Tabelle entworfen und als Grundlage das Waizenmehl angenommen, dessen Aequivalent durch 100 vorgestellt wird. Da man Knollen, Wurzeln und Blätter, wenn sie bei 100° getrocknet sind, mahlen kann, so habe ich die trocknen Substanzen mit dem Namen Mehl bezeichnet.

Substanzen.	Aequivalente.
Waizenmehl	100
Waizen	107
Gerstenmehl	119
Gerste	130
Roggen	111
Buchwaizen	108
Mais	138
kleine weisse Bohnen	44
gelbe Erbsen	67
weisse Schminkbohnen	56
Linsen	57
weisses Kopfkraut	810
Kopfkrautmehl	83
Kartoffeln	613
Kartoffelmehl	126
Möhren	757
Möhrenmehl	93
Steckrüben	1335

(Annal. de Chim. et de Phys. T. LIII. p. 228.)

Trennung der Kohlensäure von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoffsäure; von *Gay-Lussac.*

In vielen Fällen[1]) ist es nöthig, dass man genau die Verhältnisse eines Gemenges aus Kohlensäure mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoffsäure kenne. Ich weiss, dass mehrere Mittel hierzu vorgeschlagen sind und will auch nicht behaupten, dass das, welches ich anführen will, völlig neu ist; es wird sich den Chemikern vielleicht nur durch die einfache Anwendungsart empfehlen.

Wenn das Gemenge von Kohlensäure mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoffsäure in einer graduirten Röhre gemessen ist, nimmt man einen an beiden Enden zugeschmolzenen Glasstab, der ein wenig länger als die graduirte Röhre ist, bestreicht ungefähr ein Drittel desselben mit Mehlkleister und rollt ihn in gepulvertem Manganhyperoxyd, welches an dem mit Kleister bestrichenen Theil hängen bleibt; dann bringt man ihn, das überzogene Ende nach oben gekehrt, in das Gasgemenge. Im Augenblick der Einführung vermindert sich das Volumen der Gase schnell, und nach einigen Minuten ist die schweflige Säure oder die Schwefelwasserstoffsäure vollkommen absorbirt. Wenn das eine oder das andere dieser beiden Gase vorherrscht, oder wenn man mit einem sehr beträchtlichen Volumen arbeitet, so ist es gut, den Glasstab abzuwischen, ihn von neuem mit Manganoxyd zu überziehen und zum zweitenmale in die Röhre einzuführen. Diese Operation, welche aber nur selten nothwendig ist, geht um so leichter, da das Oxyd sich nicht

[1]) Vgl. z. B. Annal. d. Pharm. XXII. S. 306 u. folg.

von dem Glasstabe loslöst und das Innere der Röhre nicht beschmutzt.

Statt des Kleisters kann man auch einen befeuchteten Papierstreifen anwenden, welchen man um den Glasstab wickelt; allein dieser nimmt weniger Manganhyperoxyd auf. Das nämliche Trennungsverfahren lässt sich auch bei Stickstoffoxydgas anwenden.

(Annales de Chim. et de Physique T. LXIII. p. 333.)

Ueber die Löslichkeit im Allgemeinen und über die der Salze insbesondere;

von *J. Persoz.*

Die Eigenschaft gewisser Salze sich in Wasser lösen zu können, während andere darin unlöslich sind, die Erscheinungen der Löslichkeit, welche noch andere Salze uns darbieten, je nach den verschiedenen Einflüssen, welchen sie unterworfen wurden, bilden gewiss eins der wichtigsten und merkwürdigsten Phänomene der Chemie. Ungeachtet dass Arbeiten von dem höchsten Interesse über diesen Theil der Chemie bekannt gemacht wurden, hat man doch noch nicht versucht, eine Erklärung davon zu geben.

In Folge der genauen Betrachtungen über den Molecularzustand, sowohl der freien, wie auch der verbundenen Körper, wurde ich dahin geführt, die Löslichkeit

Digitized by Google

der Körper, in irgend einem Vehikel, als eine wirkliche Verbindung anzusehen; als eine solche muss ich folglich auch die Wirkung ansehen, welche das Wasser auf die Salze ausübt; auch bin ich, durch die Anwendung dieses Princips zur Bekanntmachung folgendes Satzes geführt worden, der sich in den Annal. de Chimie et de Physique T. LXI, p. 49 findet: Das Maximum der Löslichkeit irgend eines Salzes entspricht einer molecularen Formel, welche von der molecularen Formel seiner Verbindung hergeleitet seyn kann.

Die Wahrheit dieses Satzes, oder des Princips, welchem er sein Entstehen verdankt, wird durch die schönen und interessanten Untersuchungen des Hrn. Graham (vgl. Annal. der Pharmac. XX, S. 141) über die Verbindungen der Doppelsalze bestätigt, welche er, während eines kurzen Aufenthalts bei mir, mir mitzutheilen die Güte hatte.

Da Beschäftigungen mir nicht erlaubten meine Untersuchungen über den Molecularzustand der Körper zu beendigen, so war ich genöthigt, die Bekanntmachung meiner Arbeit über die Löslichkeit zu verschieben, welche sich ersterer genau anreiht; nichts desto weniger will ich jetzt den Ausweg zeigen, welchen die Anwendung des Princips der Löslichkeit der Körper gewährte.

Die Unlöslichkeit eines Salzes ist immer die Folge, dass die Verbindung nicht vor sich gehen kann; die Löslichkeit wird im Gegentheil bedingt seyn, entweder, weil das Salz ein Streben hat, die Rolle der Base zu spielen, oder weil es in Beziehung zu einem anderen als Säure functionirt, da das Wasser willkührlich die Rolle der Base und Säure spielt.

Untersuchen wir den Zustand der meisten in Wasser löslichen Salze, so sehen wir, dass sie nach diesem Principe in zwei Klassen getheilt werden können.

1) Lösliche Salze, durch sehr mächtige Basen (Kali, Natron) gebildet, in welchen die alkalische Tendenz vorherrscht.

2) Salze, gebildet aus weniger starken Basen und mächtigen Säuren, in welchen die saure Tendenz vorherrscht (schwefelsaures Kupferoxyd,- Thonerde).

Es bestehen in der That die meisten Doppelsalze aus einem Salze der ersten Klasse, welches als Base functionirt, und einem Salze der zweiten Klasse, das die Rolle der Säure spielt.

Wasser ist willkührlich Säure mit starken Basen, oder Base mit mächtigen Säuren; man begreift leicht, dass die alkalischen und die sauren Salze ein Streben haben müssen, sich aufzulösen oder mit Wasser zu verbinden.

Unlösliche Salze sind hiernach die, in welchen das Alkali genau durch die Säure gesättigt ist und deren Verbindung weder alkalisch noch sauer [1]) reagirt, oder, um es noch bestimmter auszudrücken, diejenigen, in welchen sich der moleculare Werth der Säure und der Base gegenseitig aufhebt.

Nach dieser Ansicht von den Salzen ist es klar, dass, wenn man zu einem Salze, welches eine alkalische Tendenz hat, einen Ueberschuss von Säure fügt, diese alkalische Tendenz verringert und das Salz weniger löslich wird. Die Erfahrung bestätigt hier die Theorie, denn wir sehen:

1) Salpetersaurer Baryt, salpetersaures Silberoxyd sind löslicher, als die entsprechenden sauren salpetersauren Salze. Die schönen Untersuchungen von Wollaston

---

[1]) Es versteht sich, dass hier der Zustand des Salzes nicht nach seiner Wirkung auf Pflanzenfarben betrachtet wird.

Digitized by Google

über zunehmende Unlöslichkeit der kleesauren, doppelt kleesauren, vierfach kleesauren Kalisalze finden hier ihre Erklärung; ebenso warum das einfach kohlensaure Kali löslicher als das doppelt kohlensaure ist; das nämliche gilt noch für das chromsaure Kali in Beziehung zu dem doppelt chromsauren Salze derselben Base.

2) Wenn man zu einem löslichen Salze von saurer Reaction einen Ueberschuss von Basis setzt, so wird dieses Salz weniger löslich: und finden wir nicht auch in der That, dass die meisten basischen Salze wenig löslich oder selbst schwerlöslich sind (basisch salpetersaures, basisch schwefelsaures Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd u. s. w.)?

3) Endlich wird die Verbindung eines Salzes von alkalischer Tendenz mit einem Salze von saurer Tendenz mehr oder weniger löslich seyn, je nach dem Unterschied, der aus der numerischen Vergleichung der Molecüle hervorgeht.

Bis hierher hat die Erfahrung völlig die Theorie bestätigt; allein gehen wir noch weiter und sehen, welcher Art die Wirkung der Alkalien und der Säuren auf die Salze ist, in welchen sich die numerischen Werthe gegenseitig aufheben.

1) *Wirkung der Säuren.* Wenn man zu einem unlöslichen Salze eine Säure fügt, so wird sich nothwendig der Zustand des Salzes ändern; war es neutral, so wird seine Tendenz sauer und es folglich in Wasser löslich werden.

Die Beispiele zur Stütze dieser Behauptung sind nicht schwer zu finden, denn wir sehen, dass alle arseniksauren, alle phosphorsauren, im Allgemeinen die meisten unlöslichen Salze durch einen Ueberschuss von Säure löslich werden; darum lösen sich auch die kohlensauren

6*

Salze mit schwacher Base, die in Wasser unlöslich sind, mit Hülfe der Kohlensäure.

2) *Wirkung der Basen.* Diese muss der der Säuren analog seyn, nur in umgekehrtem Sinne; d. h. das Salz wird durch seine Alkalinität löslich werden.

Hier sind die Beispiele nicht so zahlreich, wegen der kleinen Zahl unlöslicher Salze, in welchen mächtige Alkalien die Rolle der Base spielen. Wir sehen jedoch kieselsaures Kali und Natron, die im neutralen Zustande unlöslich sind, der Theorie gemäss durch einen Ueberschuss der Base löslich werden.

Es bleibt endlich noch der Fall zu betrachten, in welchem ein unlösliches Oxyd mittelst eines andern, löslichen Oxyds aufgelöst ist. Es werden z. B. Kupferoxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd durch Ammoniumoxyd aufgelöst; Chromoxyd und Alaunerde durch Kali, Bleioxyd durch Kalk und Baryt u. s. w.

Die vorhergehende Theorie erklärt uns noch diese Erscheinung leicht. Es entsteht in der That, wenn ein unlösliches Oxyd in Verbindung mit mächtigen Basen tritt, eine Verbindung von stark alkalischer Reaction (denn ihre numerischen Werthe, die hierzu kommen, fahren fort in basischem Sinne zu wirken), welche sich folglich im Wasser lösen muss, während vor der Verbindung, wo das unlösliche Oxyd allein ist, seine alkalische oder saure Reaction nicht mächtig genug war, um seine Verbindung, d. h. seine Löslichkeit in Wasser, zu bedingen.

Man sieht also, dass man die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Salze erklären kann, wenn man ihre Löslichkeit im Wasser als eine Verbindung mit diesem Vehikel betrachtet. Sieht man diese Frage unter ihrem weiteren Gesichtspunkte an, so kann man von selbst ihre ganze

Digitized by Google

Wichtigkeit schätzen, denn man sieht bald folgendes Gesetz hervorgehen: Eine Verbindung einer gewissen Ordnung wird sich in Beziehung zu einem anderen Körper in dem Maasse verschieden verhalten können, als diese Verbindung zusammengesetzter oder zu der einer höheren Ordnung wird, weil, indem sich der Molecularzustand dieser Verbindung ändert, die Reactionen nicht mehr dieselben seyn können, ja sie können selbst in entgegengesetztem Sinne wirken, als diess vorher der Fall war.

Wir verstehen nun die so eigenthümliche Wirkung der Weinsteinsäure und anderer organischer Materien auf Auflösungen von Zink, Eisen u. s. w., welche durch deren Gegenwart den deutlichsten und bestimmtesten Reactionen der Mineralchemie entzogen zu seyn scheinen, wenn man dabei nur die Bildung von Doppelsalzen im Auge hat, deren Verhalten zum Wasser von dem ganz verschieden ist, welches einem jeden ihrer Bestandtheile eigen ist. Weinsteinsaures Eisenoxyd ist unlöslich, doppelt-weinsteinsaures Kali und Eisenoxyd ist löslich. Es werden demnach, unter geringen Veränderungserscheinungen, Kali und Natron ohne Wirkung auf diese Doppelverbindungen seyn, weil diese Basen einer niedrigern Verbindungsordnung angehören. Man könnte vielleicht einwerfen, dass Schwefelwasserstoff und Alkalischwefelmetalle immer ihre Wirkung beibehalten, wie auch die Verbindung zusammengesetzt sey. Allein selbst dieser Einwurf wird zu einem Beweis der Richtigkeit unserer Ansicht, denn bei der Wirkung des Schwefelwasserstoffs und der Sulfüre geht bedeutende Veränderung der Verbindung vor und der Körper, auf welchen sich ihre Wirkung erstreckt, wird immer in den Zustand der binären Zusammensetzung der ersten Ordnung, d. h. in den Zustand des einfachen Sulfürs, zurückgeführt.

Nach dem nämlichen Princip löst sich oft ein Salz vermittelst eines anderen, in grösserer Quantität, weil es sich damit verbindet, und darum kann eine mit einem Salze gesättigte Auflösung beträchtliche Quantitäten eines andern Salzes auflösen, und dieses auch, weil Verbindung statt findet. Die Reinigung des Salpeters giebt davon das beste Beispiel. Schwefelsauren Kalk, Zinkoxyd, Kupferoxyd, die für sich im wasserfreien Zustande unlöslich sind, sehen wir die Eigenschaft annehmen, sich in Wasser aufzulösen, nachdem sie mit ihrem salinischen Wasser verbunden sind, d. h. dem Theile ihres Krystallisationswassers, welcher die Rolle des Salzes spielt, eine Verbindung, die Doppeltsalzen ganz analog ist.

Aus allen diesen Beispielen, deren Zahl man leicht vermehren könnte, geht hervor, dass die Reactionen eines Körpers, nicht allein auf Wasser, sondern auch auf alle andere Flüssigkeiten, die seine Constitution nicht ändern, in dem Maasse wechseln und sich modificiren, als die Körper Verbindungen eingehen, die verwickelter sind und einer höheren Ordnung angehören.

Zu den Ursachen, welche hauptsächlich die Verbindungen und folglich die Auflösungen der Salze in Wasser modificiren, muss auch die Wirkung der Wärme gezählt werden. In den meisten Fällen bedingt die Erhöhung der Temperatur auch eine grössere Löslichkeit in Wasser, z. B. Salpeter, Alaun; während in einigen andern Fällen die Löslichkeit nicht geändert oder auch selbst vermindert wird. In dem Maasse als die Temperatur steigt oder fällt, ist die Molecular-Constitution verändert und zufolge dieser Veränderung wird das Salz sich mit einem mehr oder weniger grossen Verhältniss von Wasser verbinden können, dessen Quantität nach seiner Natur verschieden seyn kann.

Digitized by Google

In dem Falle, wo die Wärme die Verbindung begünstigt, wird sich das Salz, wenn sich die Wärme vermindert, frei oder mit Wasser verbunden ausscheiden und zwar in der seinem Verbindungsvermögen, das in Beziehung mit der Temperatur steht, proportionellen Quantität.

Allein, da die Wärme eine Verbindung begünstigen oder zerstören kann, so ist auch klar, dass bei einem gewissen Grade die Auflösung vor sich geht, und dass bei einer höheren Temperatur die Verbindung sich zersetzt und das Salz niederfällt.

Hiernach ist die Wirkung der Wärme auf die Verbindungen der Salze mit Wasser in nichts von der verschieden, welche sie auf andere Verbindungen ausübt. Wir sehen in der That, dass das Silber, das bei einer hohen Temperatur sich zu oxydiren fähig ist, seinen Sauerstoff bei einer weniger hohen Temperatur wieder fahren lässt; Schwefelantimon löst bei höherer Temperatur Antimon auf, welches sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Zeigt uns endlich die Reaction, wodurch wir den Kermes erhalten, nicht das frappante Beispiel einer Verbindung, welche nur bei + 100° bestehen kann, und die sich bei einer niedrigern Temperatur zersetzt? Es sind diess dieselben Erscheinungen, welche uns die Salze in Verbindung mit Wasser darbieten.

Wir haben oben angeführt, dass die zusammengesetzten Körper ihre Molecular-Constitution ändern können, ohne die Zusammensetzung zu ändern und die Untersuchung zeigt uns noch, dass dieselben Körper ohne die Zusammensetzung zu ändern, ganz eigenthümliche Eigenschaften annehmen, die oft selbst denen entgegengesetzt sind, mit welchen sie vorher begabt waren. Das je nach der Darstellungsweise verschiedene Ansehen der Körper muss man dieser verschiedenen Anordnung der Molecüle zuschreiben. Wir sehen z. B., dass gewisse Metalloxyde, Chromoxyd,

Digitized by Google

Alaunerde, Kieselsäure, Körper, die sich leicht in Säuren oder Alkalien lösen, völlig unangreifbar werden durch dieselben Agentien, wenn sie einer starken Hitze ausgesetzt waren; sie lösen sich mit Leichtigkeit in Säuren oder in Alkalien auf, wenn sie der Einwirkung des Wassers oder mächtiger Säuren ausgesetzt waren, welche die Bildung von sauren oder basischen Verbindungen bedingen, die der Löslichkeit fähig sind.

Um den Umfang des Princips der Löslichkeit der Körper deutlicher zu machen, frage ich, welches sind die Chlorüre, die sich in Alkohol auflösen? Die Untersuchung wird mir beweisen, dass es genau die sind, welche sich damit verbinden. Welche schwefelsaure Salze lösen sich in Schwefelsäure auf? Diejenigen, welche die Rolle der Base spielen und eine neue Verbindung bilden können. Es wird sich folglich schwefelsaures Silberoxyd als Base in Schwefelsäure auflösen, während schwefelsaures Kupferoxyd als Säure darin unlöslich seyn wird.

Suche ich nun, welche Chlorüre in Wasser löslich sind; ich finde, dass diess die basischen Chlormetalle sind, indem das Wasser in Beziehung zu ihnen als Säure functionirt; gegen die sauren Chloride spielt es die Rolle einer Base. Was die intermediären betrifft, so können sich diese nur mit Hülfe der Salzsäure auflösen, weil sie chlorwasserstoffsaure Chlorüre bilden.

Eine Thatsache (welche mir von Hrn. Graham mitgetheilt wurde, mit welchem ich mich über meine Untersuchungen über den Molecularzustand der Körper unterhielt,) giebt den schon von mir angeführten noch mehr Gewicht: Wasserfreie Borsäure ist in Weingeist unlöslich, sie wird aber löslich darin, wenn sie sich mit Wasser verbindet.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXIII. p. 273.)

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte. Heilmittel und ihre Anwendung.

Ueber die durch Pflanzen aus der Familie der Plumbagineen erzeugten Schuppen unorganischer Natur;

von *Henry Braconnot.*

Die Zellen der Vegetabilien enthalten öfters zahlreiche Krystalle von verschiedenen Formen, welchen man den Namen Raphides (von ῥαφὶς, Nadel) gegeben hat. Hr. Turpin lehrte in dem Marke der Blätter mehrerer Arten *Caladium* sehr merkwürdige, den vorhergehenden in der Art analoge Organe kennen, dass sie, wie jene, dem organischen und unorganischen Reiche angehören; sie haben die Gestalt eines Haferkorns und man hat ihnen, weil sie an jedem Ende mit einer Oeffnung versehen sind, den Namen *Biforines* beigelegt. Jedes dieser kleinen Gefässe enthält mehrere hundert lange krystallinische, äusserst zarte Nadeln, welche, unter gewissen Umständen, nach und nach in Gestalt von glänzenden Büscheln durch die eine oder die andere der beiden Oeffnungen der Biforine, ausgeworfen werden, die dabei, wie eine kleine Kanone, eine rückgängige Bewegung bei jeder Entladung macht, wie wir uns, zur Bestätigung davon, zu beobachten ergötzt haben.

Diese Ablagerung von Krystallen in dem Zellgewebe der Pflanzen erinnerte mich an eine unorganische Materie, welche ich bei den meisten Pflanzen aus der Familie der

Digitized by Google

Plumbagineen zu beobachten Gelegenheit hatte. Es sind kleine weisse, oft so zahlreiche Schuppen, dass sie der Pflanze eine graugrüne oder weissliche Farbe ertheilen, und sie rauh anfühlen machen. Unter der Loupe erscheinen sie an den Rändern unregelmässig, und im Mittelpunkte mit einem an der Spitze aufgeblasenen kurzen Stielchen versehen, was ihnen das Ansehen eines kleinen, in dem Zellgewebe der Pflanze gewachsenen Schmarotzerschwammes, oder einer in den Kasten eines Rings gefassten Edelsteins ertheilt. Diese kleinen Schuppen lassen sich auf dem Nagel zerdrücken, wie steinartige Parzellchen von geringer Cohäsion.

Unter dem Microscope zeigen sie keine krystallinische Structur und scheinen durch Anhäufung einer Menge kleiner, vollkommen durchsichtiger Kugeln gebildet zu seyn, welche, obwohl im Ansehen von unorganischer Natur, in Hinsicht ihrer sphärischen Gestalt, dennoch den Gesetzen der Organisation unterworfen zu seyn scheinen.

Diese kleinen Schuppen lösen sich unter Aufbrausen in schwachen Säuren, was ein leichtes Mittel darbietet, sie von der sie einschliessenden Pflanze zu trennen.

In einen kleinen Glastrichter legte ich Blätter und junge Zweige von Taxanthema monopetala und benetzte sie wiederholt mit verdünnter Salzsäure; nach diesem Waschen verloren die Pflanzentheile ihre weissliche Farbe und liessen auf ihrer ganzen Oberfläche merkwürdige Höhlungen erkennen, welche den Ort bezeichneten, wo die kleinen unebenen Schuppen mittelst ihres Stielchens angewachsen waren. Die Flüssigkeit schien äusserst feine Theilchen suspendirt zu halten, die unter dem Microscope Schläuche erkennen liessen, welche vielleicht den durchsichtigen, in der Salzsäure aufgelösten Kugeln als Hülle gedient hatten. Diese Flüssigkeit liess nach dem

Digitized by Google

Abdampfen zur Trockne, einen salzigen Rückstand, der an der Luft begierig Feuchtigkeit anzog, und der wieder in Wasser aufgenommen wurde. Durch Ammoniak wurde die Flüssigkeit nicht merklich getrübt; allein kleesaures Ammoniak erzeugte einen reichlichen Niederschlag von kleesaurem Kalk und die von letzterem getrennte Flüssigkeit gab mit Kali nur einige Andeutungen von der Gegenwart von Bittererde.

Die kleinen, auf Taxanthema monopetala zerstreuten Schuppen bestehen also beinahe ganz aus kohlensaurem Kalk. Man findet sie auch in mehr oder weniger grosser Menge auf den Stengeln und den Blättern folgender Arten: Taxanthema echioides, axillaris, linifolia, scabra, ocymifolia, reticulata, suffruticosa, pruinosa, aphylla, mucronata, speciosa. Den kohlensauren Kalk hatte ich schon in der hartschaligen Umhüllung der Samen von einigen Pflanzen aus der Familie der Borragineen erkannt, allein sein Vorhandenseyn im Innern der Vegetabilien, wie auch das des kohlensauren Kalis, schien mir noch nicht dargethan, ohngeachtet der in den sonst sehr empfehlungswerthen Werken vorhandenen Behauptung, nach welcher man diese Salze als in allen Pflanzen existirend betrachtet. Ohne Zweifel findet sich der kohlensaure Kalk in mehr oder weniger bedeutender Menge im gewöhnlichen Wasser aufgelöst, allein indem er durch die Wurzeln ins Innere der Pflanzen gelangt, begegnet er beinahe immer einer mehr oder weniger entwickelten Säure, woraus man schliessen kann, dass dieser kohlensaure Kalk zum Vortheil der Pflanze zersetzt wird, unter Entwickelung der Kohlensäure, welche auch zur Ernährung beiträgt.

Die nämlichen schuppenartigen Punkte von kohlensaurem Kalk finde ich auf allen Arten der Gattung Plum-

Digitized by Google

bago wieder, welche mir unter die Hände fielen: als Plumbago ceylanica, auriculata, scandens, rosea. Ich bemerkte weiter, dass der Saft dieser Pflanzen vollkommen neutral ist; diese Eigenthümlichkeit kann die Secretion, oder wenn man will, die Ausschwitzung des kohlensauren Kalks an ihrer Oberfläche erklären.

Um mich zu versichern, ob nicht einige Beziehungen zwischen diesen kalkigen Schuppen und den anderen fixen Bestandtheilen der Pflanze bestehen, setzte ich in einem Platintiegel junge mit Blättern versehene Zweige von Taxanthema monopetala dem Feuer aus, und erhielt eine in der That verschiedene Asche, von der, welche die meisten Pflanzen liefern, denn mit Wasser gab sie eine Lauge, welche nach dem Verdampfen zur Trockene einen beinahe gänzlich aus schwefelsaurem Kali und etwas Chlorkalium bestehenden Rückstand hinterliess, ohne ein Anzeichen von freiem Alkali, wie diess geröthetes Lacmuspapier, das nicht bemerklich die Farbe veränderte, bewies. Der in Wasser unlösliche Theil der Asche bestand aus ziemlich viel schwefelsaurem Kalk, kohlensaurer Bittererde, phosphorsaurem Kalk und nur einer sehr geringen Menge kohlensaurem Kalk, abgesehen von dem der Schuppen, welcher die Pflanze bekleidete. Uebrigens hatte Vauquelin schon längst bemerkt, dass Salsola Soda, welche an den Meeresufern wächst, von andern Pflanzen darin abweicht, dass sie weder Kalk noch Kali enthält, sondern dagegen eine grosse Menge Magnesia und kleesaures Natron. Die Pflanzen aus der Familie der Plumbagineen können sich wohl in demselben Falle befinden, da sie auch an den Meeresufern und in den Salzsteppen aller Länder vorkommen.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LIII. pag. 373.)

Digitized by Google

Ueber den Kaffee;
von *Robiquet und Boutron.*

Die Verf. unternahmen diese Arbeit in der Absicht, in dem Kaffee ein eigenthümliches Princip zu finden, welches demselben seine so ausgezeichnete Wirkung auf die thierische Oekonomie verleiht.

Die hauptsächlichsten Thatsachen dieser Arbeit sind folgende: die grünen Bohnen enthalten ein durch Aether ausziehbares, freies Oel in ziemlicher Quantität, welches mit Alkalien eine harte Seife liefert, die sich durch Einwirkung des Alkalis auf einen darin enthaltenen Farbstoff rothbraun färbt. Dieses Oel, welches ungefähr 2 Unzen aufs Pfund beträgt, ist nur in dem Innern der Bohnen enthalten, während die äussere Oberfläche mit vegetabilischem Wachse überzogen ist. Der Kaffee enthält eine kleine Quantität Schwefel; dann einen Farbstoff und eine Säure, wahrscheinlich Gallussäure, da sie sehr empfindlich auf Eisenoxydsalze reagirt. Der Farbstoff und diese Säure sind sehr innig mit einander verbunden, so dass sie schwierig für sich darzustellen sind.

Beim Rösten des Kaffees entwickelt sich nur Wasser, Essigsäure und ein zuerst angenehm riechendes, bei fortschreitender Röstung aber scharfes und unangenehm riechendes empyreumatisches Oel, und gegen Ende sublimiren lange Fäden von Kaffein. Aether zieht aus dem gerösteten Kaffee ein braunes, mit dem aromatischen Principe des Kaffees sehr beladenes, fettes Oel.

Das Kaffein findet sich in allen Producten des Kaffees, welcher Behandlungsweise man ihn auch unterwerfen mag. Dieses Princip ist sehr wenig veränderlich; es widersteht der zerstörenden Einwirkung der Fäulniss und der hohen

Digitized by Google

Temperatur des Röstens. Es zeigte selbst dann nicht die geringste Veränderung, nachdem es einige Monate lang der Einwirkung des Wassers und der Luft ausgesetzt war. Die Verf. sind geneigt, diesem Producte die wesentlichen Eigenschaften des Kaffees zuzuschreiben; es ist nicht allein stickstoffhaltig, wie die meisten wirksamen Bestandtheile der Vegetabilien, sondern es bildet auch wie diese mit Gerbstoff eine unlösliche Verbindung. Diese Eigenschaft benützten die Verf., um das Kaffein auszuziehen. Es wurden 500 Grammen Kaffee leicht geröstet, und das Pulver zweimal in zwei Liter Wasser 20 Minuten lang gekocht. Die durchgeseihten Abkochungen rötheten Lacmus; man sättigt sie mit einigen Tropfen Aetznatron und fügt nun ein starkes Galläpfeldecoct hinzu. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag, der bald käsig ist und sich leicht zu Boden setzt, bald in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Im letzteren Fall muss man, je nach dem Sättigungszustand der Flüssigkeit, entweder etwas Aetznatron oder verdünnte Schwefelsäure zusetzen, um die Coagulation des Präcipitats zu veranlassen.

Man bringt nun alles auf eine dichte Leinwand, zerreibt den Niederschlag, nach dem Abtröpfeln, mit 50 Grammen an der Luft zerfallenen Kalkes, und kocht mit Alkohol von 33° wiederholt aus. Man destillirt den Weingeist ab, und verdampft den Rückstand noch in einer Schale bei gelinder Wärme. Beim Erkalten erhält man mehr oder weniger dunkelgrünlich gefärbte Krystalle, welche aber durch nochmaliges Umkrystallisiren ganz rein werden.

Die vorzüglichsten Kaffeesorten wurden dieser Behandlung unterworfen und lieferten auf 500 Grm. einer jeden, folgende Verhältnisse:

Digitized by Google

	Caffein.	
	Gram.	Gran.
Kaffee von Martinique	1,79	32
» » Alexandrien	1,26	22
» » Java	1,26	22
» » Mokka	1,06	20
» » Cayenne	1,00	19
» » St. Domingo	0,85	16

(Journal de Pharmacie Mars 1837 S. 101.)

Bericht über eine Vorschrift zu blasenziehendem Taffet des Hrn. Deschamps; von *Cap* und *Soubeiran.*

In dem Codex findet man eine Vorschrift zu blasenziehendem Taffet von Guilbert, nach welcher Seidelbast, Canthariden, Euphorbium und Myrrhe mit Wasser gekocht, und dieses concentrirte Decoct mittelst eines Pinsels auf Taffet ausgebreitet wird.

Nur Wenige befolgten diese Vorschrift, denn der Taffet schuppt sich bald nach der Bereitung leicht ab. Im Jahre 1818 machte Hr. Drouot eine andere, bessere Vorschrift bekannt; sie besteht aus den mit Essigäther verfertigten Tincturen von Seidelbast und Canthariden, in welchen etwas Colophonium aufgelöst ist, und welche auf Gummi-Taffet aufgestrichen werden. Die Güte der

Vorschrift wurde von der Redaction des Journ. de Pharm. bestätigt, und man konnte ihr nur die Anwendung des Essigäthers vorwerfen, der nicht mehr leistet als Schwefeläther, aber viel mehr kostet. Dasselbe gilt für die Vorschrift, welche das Colophonium in dem Essigäther auflöst und dieser Tinctur feines Pulver zusetzt; dieser Blasentaffet hat überdiess ein unangenehmes Aussehen, welches das auf seiner Oberfläche zerstreute Cantharidenpulver verursacht.

Die von Deschamp vorgeschlagene Vorschrift ist folgende:

Man nehme	Cantharidenpulver	10 Unzen,
	Euphorbiumpulver	1 Unze
	Alkohol von 35°	2 Pfund.

Man erhitzt im Wasserbade bis zum Kochen, lässt erkalten, filtrirt und giesst auf den Rückstand noch 1 Pfund Alkohol, wobei man wieder auf dieselbe Weise verfährt: von den vereinigten Tincturen werden 2 Pfund 8 Unzen Alkohol wieder abdestillirt; alsdann erweicht man 7 Drachm. Hausenblase in hinreichendem Wasser; den folgenden Tag erhitzt man, um sie aufzulösen, colirt und mischt sie mit dem Rückstand des Auszugs; man dampft auf 12 Unzen Flüssigkeit ab, und streicht sie mittelst eines Pinsels auf. Man lässt jede Lage trocknen, und überstreicht zuletzt noch mit einer Tinctur aus 1 Th. Benzoe und 3 Th. Alkohol von 35°.

Wenn man diesen Taffet anwenden will, so reicht es hin, die Haut mit kaltem Wasser zu befeuchten. Den Wachstaffet kann man durch weisses Leder ersetzen, man muss aber dann vor der blasenziehenden Materie das Leder mit einer Lage von folgender Flüssigkeit überziehen:

Digitized by Google

Man nehme: Kienruss 1 Drachme, Gallerte 2 Drachmen, Wasser $1^1/_2$ Unze.

Herr Thierry hat eine Vorschrift mitgetheilt, welche mit der vorstehenden viel Analogie hat und deren er sich mit Erfolg bediente, nämlich:

Man nehme Euphorbium, Alkohol von 32°, und bereite eine gesättigte Tinctur, wovon man auf Wachstaffet nach und nach 4 Lagen aufstreicht; hierauf überpinselt man zehnmal mit folgender Tinctur: Balsam von Tolu 1 Th., Cantharidenpulver 2 Th., Schwefeläther 8 Th.

Bei der Anwendung befeuchtet man den Taffet mit etwas Alkohol.

Die Hrn. Henry und Guibourt machten eine Vorschrift bekannt, nach welcher man das mittelst Aether aus den Canthariden ausgezogene grüne Oel mit dem doppelten Gewichte Wachs zusammenschmilzt; man streicht das Gemenge auf Wachstaffet, auf dieselbe Art, wie gewöhnlichen Sparadrap.

Zur Entscheidung des relativen Werthes dieser 3 Vorschriften stellte Hr. Andral Versuche damit an, wonach man der Vorschrift der Hrn. Henry und Guibourt den Vorzug geben muss, da die blasenziehende Wirkung schneller eintrat, die Schmerzen geringer und kürzer andauerten, und die Heilung rascher war. Diese Vorzüge müssen bestimmt der Abwesenheit des Euphorbiums zugeschrieben werden, dessen bleibende Schärfe sich ohne Nutzen zu der gelinderen blasenziehenden Wirkung der Canthariden gesellt.

Der Blasentaffet nach der Vorschrift der Hrn. Henry und Guibourt zeigt eine bemerkenswerthe Erscheinung; das Cantharidin scheidet sich nämlich auf der Masse in Krystallen aus, die sich dadurch von einer Menge weisser,

kleiner Nadeln bedeckt findet. Es ist keine Frage, dass dieses Product an der Luft verdirbt; man muss es desshalb in einem verschlossenen Gefässe aufbewahren, und jedesmal nur eine kleine Menge davon wegnehmen.

(Journ. de Pharm. Mai 1837. p. 244.)

Einige Beobachtungen über die Wirkungen des Eisenoxydhydrats als Gegengift des Arseniks bei Vegetabilien;

von *J. Fr. Simon.*

Zwei kräftige Bohnenpflanzen wurden in destillirtes Wasser gestellt und mit 1/2 Gran aufgelöster arseniger Säure vergiftet. Nach 5 Stunden traten Vergiftungssymptome ein und in 24 Stunden waren die Pflanzen verwelkt. Zwei andere Pflanzen wurden in Wasser, welches mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat versetzt war, gestellt. Diese hielten sich 20 Tage lang gesund, obschon jeden Tag 1/2 Gran arsenige Säure zugesetzt wurde, und waren erst in 27 Tagen, nachdem sie 13 Gran Arsenik erhalten hatten, abgestorben. Auf ähnliche Weise behandelte der Verf. Erbsenpflanzen, nur setzte er sie statt ins Wasser, in ein Gemenge aus Gartenerde oder Sand oder diesen beiden mit breiartigem Eisenoxydhydrat. Die Resultate waren ganz ähnlich, woraus hervorgeht, dass das Eisenoxydhydrat bei Vegetabilien allerdings die

Digitized by Google

Vergiftung durch arsenige Säure ziemlich lange verhindert, aber bei eingetretener Vergiftung die tödtlichen Folgen derselben nicht heben kann.

Erbsenpflanzen in ein Gemenge aus Dammerde und gelöschtem Kalk versetzt, oder darin aufgezogen, starben sehr bald nach Zusatz von 1 Gran arseniger Säure, obgleich fleissig mit Kalkwasser begossen wurde.

Es kann also die Ursache der antidotischen Wirkung des Eisenoxydhydrats gegen arsenige Säure nicht darin liegen, dass sich eine unlösliche Verbindung, arsenigsaures Eisenoxyd, bildet, denn arsenigsaure Kalkerde ist ebenfalls vollkommen unlöslich, sondern das arsenigsaure Eisenoxyd muss wirklich eine dem vegetalen Organismus unschädliche, die arsenigsaure Kalkerde aber sehr schädliche Verbindung seyn, obgleich beide unlöslich sind.

Diese Ansicht wird noch dadurch bestätigt, dass die Analyse in den abgestorbenen Pflanzen eine ziemliche Menge arsenigsauren Eisenoxyds nachwies.

(Poggendorff's Annalen Bd. XXXIX. S. 366.)

Ueber die Anwendung der Baumwolle bei Verbrennungen.

Kreisphysikus Dr. Hehlen zu Stettin macht über die Anwendung der Baumwolle bei Verbrennungen folgende Mittheilungen: Die Baumwolle als Mittel gegen Verbrennungen ist um so mehr der Empfehlung werth,

Digitized by Google

als nach deren Gebrauch nicht allein die Schmerzen bald nachlassen, der Verband nur selten und theilweise erneuert werden darf, sondern auch gewöhnlich keine Narben zurückbleiben. Von verschiedenen, ihm bekannten Fällen führt derselbe nur den an, welcher sein eignes Kind, einen Knaben von 15 Monaten, betraf, dem durch Unvorsichtigkeit das ganze Gesicht mit siedender Milch so verbrannt wurde, dass kein Theil desselben, die Augenlieder und Ohren nicht ausgenommen, verschont blieb, und dass überall eine Verbrennung des zweiten Grades angenommen werden konnte. Während der beiden ersten Tage liess Referent fleissig kaltes Wasser auflegen, um die entzündliche Reaction etwas zu mässigen, entfernte darauf die bedeutenden Brandblasen, trocknete die stark nässenden Stellen mittelst weicher Leinwand, und legte fein zerpflückte Baumwolle fest und überall etwas dick auf. Bemerkte man nach einer oder mehreren Stunden, dass die Baumwolle auf manchen Stellen nass wurde, so entfernte er sogleich vorsichtig die durchnässte Decke, erneuerte hier den Verband, und fuhr damit so lange fort, bis die ganze Wundfläche eine trockne Kruste darstellte. Nun liess Referent den Verband vereint mit der Oberhaut, welche unter der Baumwolle getrocknet war, sich löste, liegen, entfernte das locker Gewordene nach und nach, und hatte die Freude, sein Kind in 17 Tagen, ohne nachbleibende Entstellung genesen zu sehen. Die Erneuerung der durchnässten Baumwolle scheint eben so nothwendig zu seyn, wie es erforderlich ist, bei Verbrennungen durch Lapis infernalis behandelt, sämmtliche Stellen so lange und wiederholt zu touchiren, bis sich eine vollkommen trockne Borke gebildet hat. Die Anwendung des Höllensteins, so schön dadurch auch die wunden Stellen geheilt werden, schmerzt weit mehr

Digitized by Google

als Baumwolle, und ist überdiess bei Verbrennungen des ganzen Gesichtes kleiner Kinder wohl schwerlich so stark und allgemein anzuwenden, als es zur Heilung erforderlich ist. *

(Sanitätsbericht von Pommern.)

Untersuchung einer in der Thierarzneikunde gegen die Klauenseuche angewandten Flüssigkeit;

von *Lassaigne*.

In der Thierarzneikunde bezeichnet man mit dem Namen Klauenseuche eine eigenthümliche Affection am Fusse der Schafe, welche in einer krebsartigen Entzündung des Zellgewebes besteht. Diese unter den Thieren sehr gewöhnliche Krankheit scheint vorzüglich der Anwendung eines Mittels zu weichen, wovon Hr. Véret, Thierarzt zu Doullens kürzlich an Hrn. Lassaigne eine Probe übersandte, mit der Bitte, sie zu analysiren.

Diese Flüssigkeit besitzt eine schön dunkel smaragdgrüne Farbe und einen entschiedenen Geruch nach Essigsäure; am Araeometer für Säuren zeigt sie 21 Grade.

Lassaigne fand sie bestehend aus Essigsäure, Schwefelsäure und schwefelsaurem Kupferoxyd. Es gelingt, sie mit allen physicalischen und chemischen Eigenschaften durch folgende Mischung darzustellen:

Nimm:	Gewöhnlichen Essig	78
	Schwefelsaures Kupferoxyd	10
	Schwefelsäure von 66°	12
		100.

Die Anwendung dieser Flüssigkeit ist nach Véret leicht; man betupft mittelst einer kleinen Feder mehreremale den kranken Theil des Fusses, nachdem mittelst eines chirurgischen Instrumentes (dem sog. Salbeyblatte) die Horn-Substanz der Klaue abgenommen ist, und lässt dann das Thier ohne andere Vorsichtsmaassregeln laufen. Eine einmalige Anwendung dieses Mittels reicht beinahe immer zur vollständigen Heilung nach 2 oder 3 Tagen hin, selbst wenn die Klaue zur Hälfte abgenommen wurde; eine zweite Application wird nur dann nothwendig, wenn die Wunde blutet, oder wenn das Thier sich beim Laufen verwundet.

(Journ. de Pharm. Janvier 1837. S. 33.)

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.

Miscellen.

Sitzungen der Academie der Wissenschaften zu Paris vom 29. Mai und 5. Juni 1837.

Hr. Chevreul stattet einen sehr günstigen Bericht ab über die Untersuchung des Hrn. Fremy [1]) über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette. Es geht daraus hervor, wie wichtig es ist,, von dem geringfügigsten Umstande Rechenschaft zu geben, wenn es sich um die Constatirung eines wissenschaftlichen Factums handelt.

Hr. Fremy erhielt ganz verschiedene Producte, je nachdem er die Einwirkung dieser Stoffe in der Kälte oder Wärme vor sich gehen liess. Die Producte unterschieden sich nicht ihren Bestandtheilen, sondern nur ihren Mischungsverhältnissen nach. Die Entdeckung der Metaolein- und Metamargarinsäure, so wie der Schwefelsäureolein- etc. Säuren lassen wir unberührt, da die Abhandlung bereits in unsern Annalen mitgetheilt ist.

Hr. Becquerel berichtet über seine seit mehreren Jahren bereits begonnene Untersuchung über die Einwirkung sehr schwacher electrischer Ströme auf die Bildung von Krystallen. Man hat sich bisher starker electrischer Ströme, von der voltaischen Säule ausgehend, zur Zersetzung von Körpern bedient, allein man reicht auch mit einem einzigen Plattenpaare, wenn dessen Wirkung nur

---

[1]) Vergl. Annal. d. Pharm. XIX. S. 296 und XX. S. 80.

lange dauert, in sehr vielen Fällen aus. Um den Sinn dieser niedlichen Versuche zu verstehen, möge ein Beispiel genügen. In den Boden einer halbzollweiten Glasröhre bringt man frisch gefälltes Kupferoxyd, destillirtes Wasser, und eine Zinkplatte. Nach einigen Wochen bemerkt man folgende Erscheinung. Das Oxyd wird grünlich, indem es aus der Luft durch Vermittelung des Wassers Kohlensäure aufnimmt; ein Theil des kohlensauren Kupferoxyds wird vom Zinke zersetzt; das Kupfer wird vom Zinke reducirt und darauf niedergeschlagen, und es entstehen an der Berührungsstelle kleine krystallinische Massen von wasserleerem kohlensaurem Zink. Zuweilen entweichen auch Blasen von Wasserstoff von der Zersetzung des Wassers. Ganz ähnliche Erscheinungen gab Schwefelquecksilber, mit einer concentrirten Kochsalzlösung übergossen und eine Kupferplatte hineingestellt. Ohne dass gerade unser Gesichtskreis hierdurch sehr erweitert werde, zeigen diese Versuche doch den grossen Einfluss einer lange wirksamen chemischen Affinität, unterstützt durch etwa entstehende galvanische Ströme, zur Hervorbringung von Krystallen.

Hr. de la Rive aus Genf (anwesend) las eine Abhandlung über die Eigenschaften magnet-electrischer Ströme (Faraday's Inductionsströme). Der Verfasser verbreitet sich darin ziemlich ausführlich über bekannte Gegenstände. Das Interessanteste scheint uns die Beobachtung zu seyn, dass die Ausdehnung der Berührungsstelle zwischen Metall und Flüssigkeit von bedeutendem Einflusse ist. Nimmt dieselbe bis zu einer gewissen Grösse zu, so hört die Gasentwickelung ganz auf, und der Theil des Stromes, welcher nicht durchgelassen wird, nimmt an Spannung zu. So kann also mit Hülfe grossflächiger Metallplatten ein Strom durch eine Flüssigkeit

Digitized by Google

geleitet werden, ohne dieselbe zu zersetzen, während er zu den Verbrennungs- und electromagnetischen Erscheinungen noch Intensität genug behält. Dass zur galvanischen Zersetzung eine gewisse Intensität des Stromes gehört, hat schon Faraday durch Versuche bewiesen. Bietet man nun im gegenwärtigen Falle zwischen den zwei grossen Metallplatten einen zweiten Leiter, wie z. B. einen Metalldraht dar, so verstärkt sich die Intensität des Stromes in diesem besseren Leiter, oder sie wird gar nicht verändert, je nachdem durch die von zu grosser Länge des Metalldrahtes herrührende Leitungs-Hemmung der Effect sich wieder vermindert.

Das Factum von mehreren Drähten bestätigt, führt, wie der Verfasser schliesst, nothwendig zu dem Schlusse, *dass die Electricität, wie das Licht, sich durch eine Reihe von Undulationen fortpflanzt.* Allein diese Wellen sind lang, und um so länger, je besser der Körper die Electricität leitet.

Es scheint in der That unmöglich, das Factum anders zu erklären, dass zwei Ströme, die dieselbe Richtung haben, und auf zwei verschiedenen Wegen in demselben Punkt einer Leitung ankommen, einen geringfügigeren Effect hervorbringen, als einer derselben allein. Es ist eine wahrhafte Interferenz der Electricität, die nur durch die Theorie der Undulationen (Oscillationen, Vibrationen) erklärt werden kann.

Der Verfasser beschliesst seine Abhandlung mit der Beobachtung, dass die Metallflächen, welche eine Zeit lang zur Wasserzersetzung als Pole eines magnetelectrischen Stromes gedient haben, zuletzt aufhören, Gase zu entwickeln, selbst wenn der Strom nicht nur nicht geschwächt, sondern sogar verstärkt worden ist. Man bemerkt, wenn diese Erscheinung eintritt, dass die vorher blanken Me-

tallplatten mit einer dünnen Schichte unendlich fein vertheilten Metalles bekleidet sind. Dieses Factum beobachtete der Verfasser sowohl bei den edlen Metallen, Gold, Platin und Palladium, als auch bei solchen, die während der Wasserzersetzung selbst oxydirt werden, wie Silber und Kupfer.

Rührt dieser feine Metallstaub von einer successiven Oxydation und Reduction des Metalles her, oder von der Gewalt der Vibrationen, die von den abwechselnd hin und her gehenden electrischen Strömen dem Metalle mitgetheilt wird, wodurch zuletzt eine Aufhebung der Cohäsion bedingt wird. In der That sind diese Erschütterungen heftig genug, um eine Quecksilberfläche in lebhafte Wellenbewegung zu setzen. Verbunden mit der ebenerwähnten Interferenz der Electricität sind diese beiden Erscheinungen sehr geeignet, zu Gunsten der Vibrationstheorie der Electricität zu sprechen.

So nähern wir uns immer mehr der Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen jenen Kräften, welche die Schule Imponderabilien nennt. Wohl dürfte diese Ansicht nicht ohne Kampf von Seiten dieser Schule angenommen werden, allein das endliche Resultat dieses Kampfes kann aus dem Erfolge bei der Lichttheorie, gemuthmasst werden. —

Man pflegt den Kopf von Kranken mit einer Blase, die mit kaltem Wasser oder gestossenem Eise gefüllt ist, kühl zu halten. Ein Arzt hat ein Instrument erfunden, welches aus zwei in einander steckenden Halbkugeln von Kupfer besteht, zwischen welchen die kalte Flüssigkeit circulirt, und welches nun die Blase verdrängen soll.

Hr. Larrey, der Berichterstatter, ist aber nicht für dieses Instrument eingenommen, bei welchem das genaue Anschliessen an den Kopf unmöglich ist.

Digitized by Google

Die Beobachtungen von Marcel de Serres über die Grotten von Roquefort sind bereits in dem XXII. Band dieser Annalen S. 219 mitgetheilt.

Ueber die künstliche Krystallbildung des Hrn. Crosse, unter dem Einflusse electrischer Ströme, sind schon viele häufig ganz falsche und kenntnisslose Berichte ins Publikum übergegangen. Hr. Becquerel, welcher, wie wir oben erwähnten, selbstständige Versuche über diesen Gegenstand schon seit längerer Zeit unter Händen hat, berichtete darüber: Hr. Crosse, ein reicher Dilettant in der Nähe von Bristol, der mit einem monströsen electrischen Apparate (von 5000 Pf. Sterling oder 35000 Thlr. angeblichen Werth) versehen ist, hat die (gewiss einseitige) Idee aufgefasst, dass alle Krystallisation unter dem Einflusse electrischer Ströme vor sich gienge. So leitete er einen electrischen Strom durch die Grubenwasser einer mit Stalactiten versehenen Höhle, und erhielt Krystalle von kohlensaurem Kalke. Auf eine andere Weise erhielt er Zinkblende-Krystalle auf einem Kupferstabe aufsitzend.

Die Nachricht von der Bildung lebender Thiere in einem Gemenge von Kieselfeuchtigkeit und Salzsäure ist mit einer so abentheuerlichen Beschreibung ins Publikum gekommen, dass die Sache einer Mystification ganz ähnlich sieht und mit Recht in keinem wissenschaftlichen Journale davon Notiz genommen wurde. Leider haben einige englische Journalisten in missverstandenem Eifer für die Unterhaltung ihrer Leser, die Namen von Crosse und Faraday missbraucht, und das hierin urtheilslose Publikum zu unbegründetem Erstaunen hingerissen.

Es erfolgten nun Reclamationen von Seiten Crosse's und Faraday's und in demselben Journale, was die Reclamationen brachte, befand sich ein Aufsatz, angeblich

von Hrn. **Crosse**, worin die Entstehung weisser Thierchen in der oben genannten Flüssigkeit betheuert wird.

Ob diese Thierchen Kohlenstoff und Stickstoff in ihrer Substanz enthielten, von welchen Stoffen wir gewöhnt sind, sie als die «conditio sine qua non» des organischen Lebens anzusehen, da bis jetzt noch keine Ausnahme dieser Regel constatirt ist, wird in der Abhandlung des Hrn. **Crosse** weder behauptet noch geläugnet, womit denn auch die Beantwortung der Frage: wie aus Kieselfeuchtigkeit und Salzsäure Kohlenstoff und Stickstoff entstehen könne, erlassen bleibt. Unter dieser Form sind wir nicht geneigt, der Sache Glauben beizumessen, und wir würden sie kaum hier erwähnt haben, wenn nicht in der Academie zu **Paris** wirklich davon gesprochen worden wäre.

Hr. **Persoz**, Professor der Chemie zu Strasburg, theilte der Academie eine neue Analysirmethode mit, zur Bestimmung der relativen Mengen der Elemente in organischen und nicht organischen Verbindungen. Die Methode soll im Aufsammeln und Messen der durch die Verbrennung erhaltenen Gase bestehen. Diese kurze Angabe lässt uns aber ganz ausser Stande, um darüber ein Urtheil zu bilden.

Digitized by Google

Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Paris vom 12. Juni 1837.

Hr. Pelletier brachte eine sehr lange Abhandlung vor über die Zersetzungsproducte des Harzes bei der Rothglühhitze der Gasbeleuchtungs-Retorten. Hr. P. erhielt für diesen Vortrag eine besondere Erlaubniss, in Erwägung seines Verhältnisses als Candidat einer academischen Vacanz. Die vorliegende Untersuchung ist nicht rein theoretischer Natur, sondern von practischem Interesse, durch den Zusammenhang mit den Harzgas-Beleuchtungsanstalten. Zwei dieser Art sind in der Nähe von Paris; sie zeichnen sich durch die Reinheit ihres Productes aus. Aus ihnen wurden auch die Stoffe zu der vorliegenden Untersuchung gesammelt. Hr. Pelletier hat hierbei eine grosse Menge neuer Stoffe entdeckt, worunter wir nur das Metanaphthalin herausheben. Alle sind Kohlenwasserstoffverbindungen von abweichenden Verhältnissen. Eine derselben besitzt die sonderbare und poetische Eigenschaft, einen süssen Frühlingsgeruch zu verbreiten, wie man ihn an feuchten schattigen Orten wahrnimmt.

Als Beispiel der Ausdauer des Hrn. P. wird angeführt, dass einzelne Producte bis 15mal mit Schwefelsäure und nachher mit Kalium behandelt worden sind.

Hr. Cagniard de la Tour, als Mitbewerber einer physikalischen Vacanz in der Academie, zeigte ein kleines Instrument vor, welchem er den barbarischen Namen Pesonchronometer gab. Es ist bestimmt, den Nutzeffect einer Maschine zu erproben. Durch den Zug einer Kraft wird eine Feder verkürzt, welche wieder mit einem gezahnten

Digitized by Google

Rade und mit einer Auslösung (echappement) versehen ist. Die Construction soll sehr einfach und klar seyn, obgleich die Beschreibung des Berichterstatters es nicht ist.

Derselbe Gelehrte kündigt auch an, dass er gefunden habe, dass die Hefe eine pflanzliche Organisation besitze, dass sie sich reproduciren könne, und dass der Gährungsprozess ein Phänomen der lebenden Natur sey. Es ist eine Commission, darüber zu berichten, beauftragt worden.

Hr. Peltier überreichte eine Note, worin die Widerlegung mehrerer Behauptungen und Folgerungen von Hrn. de la Rive, welche wir in dem Berichte von der vorigen Sitzung mitgetheilt haben, beabsichtigt wird. Er glaubt, dass die angeführten Versuche durchaus nicht zur Rechtfertigung der gezogenen Schlüsse ausreichen, und dass namentlich die Aehnlichkeiten mit den Lichtinterferenzen noch nicht begründet erscheinen. Hr. de la Rive (anwesend) antwortete mit einigen sehr gediegenen und bestimmten Worten, womit die Sache vor der Hand ihr Bewenden hatte.

Krystallform des regulinischen Zinks;
von Prof. Dr. *Nöggerath.*

Hr. Prof. Nöggerath erhielt auf der Zinkhütte am Altenberge bei Henry-Chapelle (zwischen Aachen und Lüttich) Stücke regulinischen Zinkes, welche grösstentheils aus einer Zusammenhäufung von Zinkkrystallen bestanden. Dieselben sind mit dem blossen Auge erkennbar, selbst von der Grösse einer Linie und bilden alle unverkennbar

lange sechsseitige Prismen mit geraden Endflächen. Die stark metallisch glänzenden Seitenflächen sind stark gestreift und einmal sind auch ziemlich deutliche schwache Entrandungen an der Säule bemerkt worden. Die Endflächen der Säulen sind glatt aber wenig glänzend. Die Seitenwinkel sind mit dem Reflexionsgoniometer gemessen immer ganz nahe von gleichem Werthe gefunden worden. Es gehört also das regulinische Zink wohl zum hexagonalen Krystallsysteme.

(Poggendorff's Annalen Bd. XXXIX. S. 323.)

Knallpulver;
von *Gengembre und Bottié.*

Dieses Pulver hat die Eigenschaft durch den Stoss zu detoniren, ohne dass man der Gefahr einer freiwilligen Explosion ausgesetzt ist.

Seine Zusammensetzung ist:

54 Th. Chlorsaures Kali,
21 Th. Salpeter,
18 Th. Schwefel,
7 Th. Bärlappsamen.

Es geht nur durch den Stoss der härtesten Körper los, und nur derjenige Theil detonirt, welcher den Stoss empfängt. Die zunächst liegenden Theile, sagt das Journ. des Connaiss. usuelles, entzünden sich nur durch Mittheilung, ohne eine Explosion zu veranlassen (?), wesshalb das Pulver ganz gefahrlos ist.

Ueber die Temperatur des Meerwassers.

Ueber die Temperatur des Meerwassers hat der K. K. Oesterr. Schiffskapitän Astolfi zahlreiche Beobachtungen angestellt. Eine der sonderbarsten ist, dass das Meerwasser kälter ist an den Stellen, wo sich Sandbänke und Klippen finden, als da, wo der Bewegung der Wellen kein Hinderniss entgegensteht. Die kühlere Temperatur steht mit dem Umfang der Sandbank im Verhältnisse. In der nördlichen Hemisphäre bewirken die Strömungen von Norden nach Süden ein Fallen des Thermometers, und die entgegengesetzten ein Steigen. Die Annäherung von Eismassen kündigt sich ebenfalls durch Sinken des Thermometers an. Wenn sich diess alles bestätigt, wird das Thermometer für die Schifffahrt ein weit wichtigeres Instrument, als es bisher gewesen, und als man hätte vermuthen mögen.

Koblenz,
gedruckt bei J. F. Kehr.

Digitized by Google

Fig. 1.

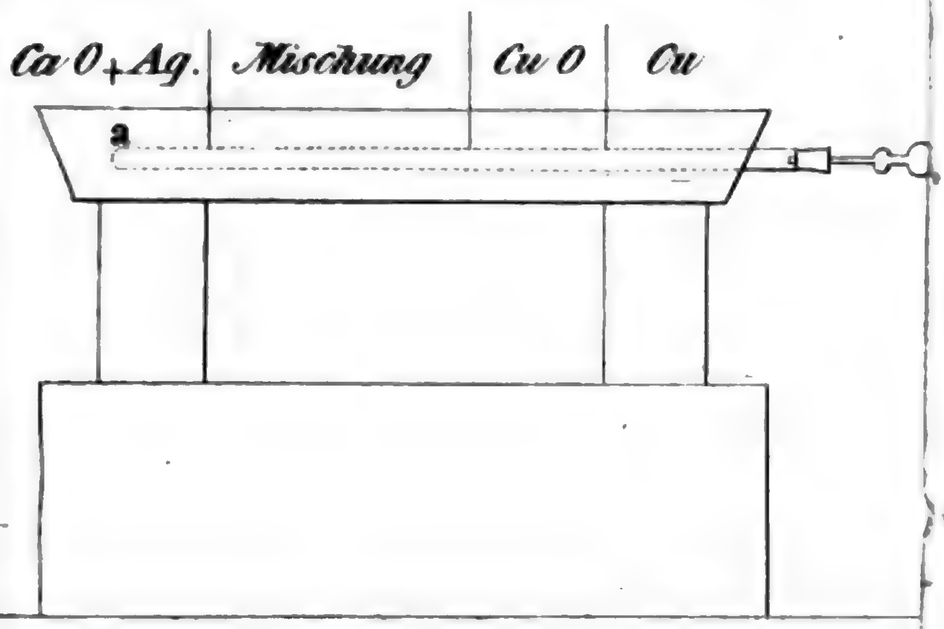


Fig. 8.

Fig. 4.

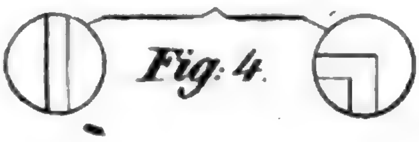


Fig. 6.

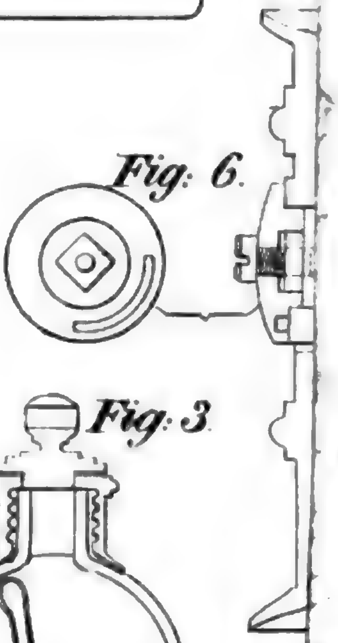


Fig. 5.

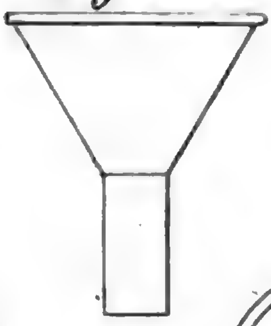


Fig. 2.

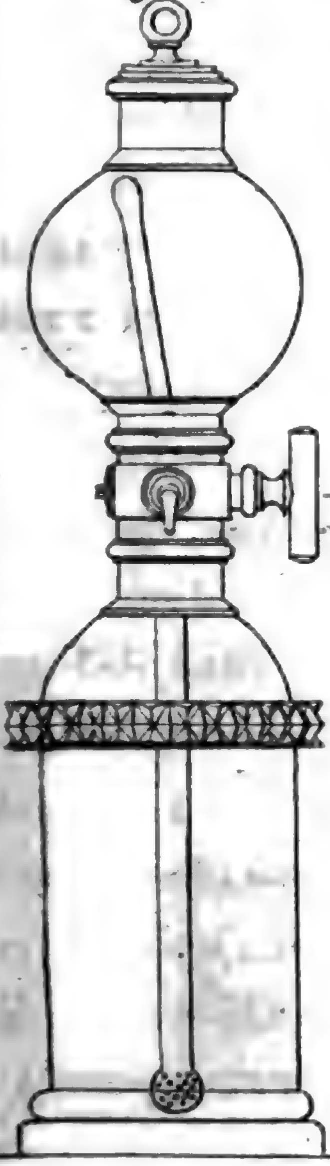
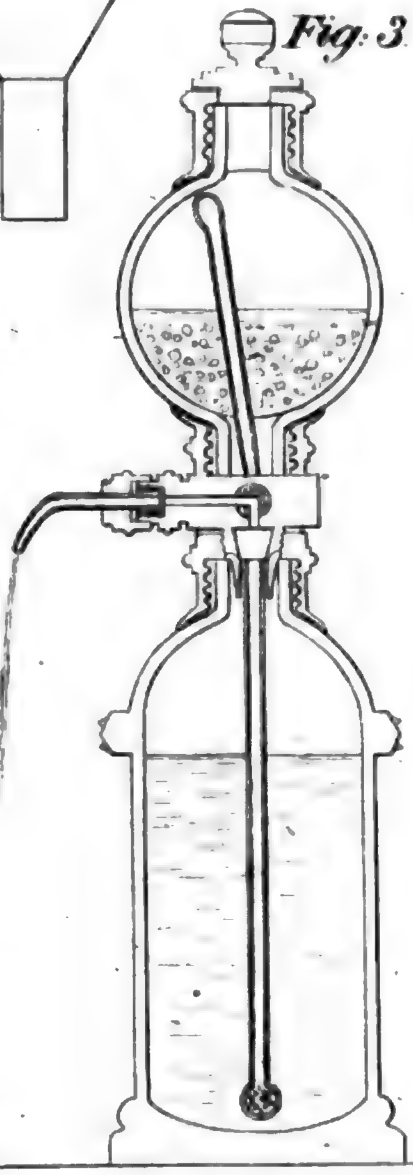


Fig. 3.



Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXIII Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Milchsäure, die Säure des Sauerkrauts;

von *Justus Liebig.*

Wir sind so sehr gewöhnt, uns mit Gegenständen bei Untersuchungen zu beschäftigen, welche verwickelt und neu sind, dass wir das uns am nächsten liegende vergessen, obgleich es von weit höherem Interesse ist. Das Sauerkraut enthält eine Säure, welche nicht flüchtig ist, und durch die Verdauung nicht zerstörbar seyn kann, denn sie wirkt auf eine eigenthümliche Weise in den Eingeweiden fort. Es war wahrscheinlich, dass diese Säure Milchsäure sey, denn sie bildet sich durch eine Zersetzung besonderer Art, der man mit Recht einen besonderen Namen gegeben hat, obwohl der Name *schleimige Gährung* ihre Eigenthümlichkeit nicht treffend genug bezeichnet.

Ich habe einige Pfunde Sauerkraut mit Wasser zum Kochen erhitzt, und so lange kohlensaures Zinkoxyd zugesetzt, als noch ein Aufbrausen und eine saure Reaction bemerklich war; die davon getrennte und filtrirte Flüssigkeit setzte beim Abdampfen zur Syrupconsistenz eine reichliche Menge Krystalle ab, welche durch Kohle ent-

färbt, blendend weiss wurden, und alle Eigenschaften des reinsten milchsauren Zinkoxyds besassen. Durch Fällung der Mutterlauge mit Alkohol erhielt man noch mehr davon, und ausser Milchsäure wurde hierbei keine andere organische Säure, namentlich keine Essigsäure wahrgenommen. Das Sauerkraut enthält diese Säure in so bedeutender Menge, dass es als ein sehr gutes Material zur Darstellung derselben empfohlen werden kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Säure in den sauren Rüben, Gurken etc. ebenfalls keine andere ist als Milchsäure, und es wäre von Interesse, darüber einige Versuche anzustellen.

Es giebt noch viele Pflanzen, in denen man eigenthümliche Säuren entdeckt hat, deren Zusammensetzung uns noch unbekannt ist. Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten, dass alle diese Säuren sich auf sehr wenige reduciren liessen, wenn sie chemisch genauer erforscht und characterisirt würden; allein nur wenige Chemiker haben Gelegenheit, sich das Material zu dieser Art von Untersuchungen selbst zu verschaffen, und unsere Apotheker, welche in der Darstellung dieser Materien eine so ausgezeichnete Gewandtheit besitzen, würden der Wissenschaft einen reellen Dienst leisten, wenn jeder diejenigen, namentlich medicinischen Pflanzen, die in seiner Gegend vorkommen, auf die in ihnen enthaltenen Säuren untersuchen würden. Jeder Chemiker wird sich ein Vergnügen daraus machen, die Analyse der reinen Salze zu unternehmen. Diese Untersuchungen sind ausnehmend leicht auszuführen. Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure bilden mit Kalk unlösliche, Aepfelsäure, Equisetsäure (Maleinsäure), Fumarsäure (Paramaleinsäure), Chinasäure und mit wenigen Ausnahmen alle übrigen bilden mit Kalk löslIche Verbindungen. Eine einfache

Digitized by Google

Behandlung des Saftes oder des Decoctes der Pflanze mit Kalkmilch reicht zur Darstellung hin. Die alkalische Flüssigkeit giebt beim Verdampfen Krystalle der löslichen Kalksalze, welche sich mit Leichtigkeit durch Kohle entfärben und krystallisiren lassen. Enthält der Pflanzensaft die ersteren Säuren, so hat man die Säure in dem Kalkniederschlag aufzusuchen. Auflösung desselben in verdünnter Salpetersäure und Fällung mit Bleiessig, liefert ein Bleisalz, aus dem sich durch Schwefelwasserstoff die Säure leicht darstellen lässt.

Man weiss ferner, dass die Säure in den Früchten je nach der Zeit der Reife sich ändert, dass z. B. die Vogelbeeren in den ersten Monaten Weinsäure, sodann Weinsäure und Citronensäure, und zuletzt nur Aepfelsäure enthalten. Eine Untersuchung und Darstellung dieser Säuren bei vielen Früchten wird zu den interessantesten Aufschlüssen über den Zusammenhang der organischen Säuren führen [1]).

Ueber einige Cyanverbindungen;

von *August Bette.*

Magniumeisencyanür.

In einem der vorhergehenden Hefte dieser Annalen (Bd. XXII, S. 152) habe ich eine kurze Notiz über das Magniumeisencyanür gegeben und versprochen, die Analyse desselben nachzuliefern; diese hat nun das Resultat

[1]) Die Analyse des gewonnenen milchsauren Zinkoxyds wird weiter unten mitgetheilt werden.

gegeben, dass dasselbe eine den schon bekannten, ähnlichen Verbindungen analoge Zusammensetzung besitzt, die Vermuthung jedoch, dass es einen Wassergehalt von 9 Atomen enthalten könne, hat sich nicht bestätigt. Zur Analyse wurden 7 Gran geglüht und ein Rückstand erhalten, der sich ohne Gasentwickelung und ohne etwas zu hinterlassen in Salzsäure auflöste; er wog 2,5 Gran, und bestand natürlich aus Eisenoxyd und Bittererde. Die Krystalle hatten während des Glühens fast vollständig ihre Gestalt beibehalten, nur hatten sie, wie sich von selbst versteht, eine gelbe Farbe angenommen. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wurde mit Salmiaksolution vermischt und durch Ammoniak vom Eisenoxyd getrennt; da dieses aber die gewöhnliche dunkelbraune Farbe nicht besass, sondern heller und weniger flockig war, so wurde es nach dem Auswaschen von Neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wieder mit Salmiak vermischt und gefällt. Der jetzt erhaltene Niederschlag hatte das gewöhnliche Ansehen; er wog nach dem Glühen 1,2 Gran; nach Abzug dieses Gewichtes von dem Totalgewicht des Glührückstandes = 2,5, bleiben für die Bittererde 1,3 Gran übrig. Werden diese beiden Oxyde auf ihren Metallgehalt berechnet, und wird aus diesem die Menge des Cyans abgeleitet und das nun noch von den in Untersuchung genommenen 7 Gran übrig bleibende als Wasser genommen, so ergeben sich:

0,83205 Eisen
0,79681 Magnium
2,47342 Cyan
2,89772 Wasser

für 100 also

11,886	Eisen	=	1 M. G.	=	12,244
11,383	Magnium	=	2 —	=	11,415
35,335	Cyan	=	6 —	=	35,750
41,396	Wasser	=	10 —	=	40,593

$Fe\ Cy_2 + 2\ MgCy_2 + 10\ Aq.$

Der Wassergehalt ist hier von der Art, dass er sich nicht wie der der übrigen Cyanüre mit 3 gerade auf dividiren lässt. Die Krystalle besassen nicht die geringste Spur von mechanisch beigemengtem Wasser und zur Untersuchung waren nur die reinsten, von den Krusten, auf welchen sie sich gebildet hatten, sorgfältig getrennten Nadeln verwendet worden.

Die nachstehende Arbeit begreift einige in Wasser auflösliche Verbindungen, welche das Eisencyanid mit elektropositiven Cyaniden eingeht. Diese Reihe von Verbindungen ist zuerst von L. Gmelin aufgefunden und ihre Existenz in dem Kaliumeisencyanid und Kaliumcobaltcyanid nachgewiesen worden. Da ausser diesen beiden noch keine weiter untersucht sind, so habe ich es nicht für unnütz gehalten, einige entsprechende Verbindungen, welche das Eisencyanid eingeht, zum Gegenstande einer Arbeit zu machen.

Natriumeisencyanid.

Um diese Verbindung darzustellen, wurde krystallisirtes Natriumeisencyanür in Wasser aufgelöst und so lange mit Chlor behandelt, bis die Auflösung mit Eisenchloridlösung keine Reaction mehr hervorbrachte. Die Auflösung wurde durch Eindampfung concentrirt, darauf mit starkem Alkohol vermischt, filtrirt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Durch den Alkohol wurde die Reinigung der Auflösung bewirkt und die Ver-

Digitized by Google

bindung schneller im reinen Zustande erhalten, als es ohne diesen Zusatz möglich ist. Die alkoholische Auflösung besass eine gelbgrüne, bei durchfallendem Lichte schön rothe Farbe. Die nach längerer Zeit erhaltenen Krystalle wurden von Neuem in Wasser aufgelöst, wieder mit Alkohol vermischt, filtrirt und abermals dem freiwilligen Krystallisiren überlassen und auf diese Weise das Cyanid im reinen Zustande erhalten.

Das Natriumeisencyanid bildet schön rubinrothe Säulen mit abgestumpften Seitenkanten und gerade aufgesetzter Erdfläche. In Wasser lösen sie sich leicht auf und ihre concentrirte wässrige Auflösung wird durch Alkohol nicht gefällt; an der Luft ziehen sie sehr leicht Feuchtigkeit an und zerfliessen. Mit einer Mischung von Salzsäure und Salpetersäure längere Zeit digerirt, bilden sie eine braune Auflösung; wird das orangefarbene Pulver mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so zeigt dieses Cyanid dasselbe Verhalten, wie das von Kalium: es wird nämlich zuerst unter Ausstossung eines eigenthümlichen stechenden Geruchs blassgelb, noch länger erhitzt, wird die Mischung bläulich weiss und zähe, und noch ehe sie zum Kochen kommt, wird die Verbindung unter starker Gasentwickelung in schwefelsaures Natron und schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt. In einem Tiegel erhitzt, verknistern die Krystalle und werden grün, später kommen sie zum Fluss und werden unter starkem Spritzen zersetzt.

Um diese Verbindung zu analysiren wurden mehrere Wege eingeschlagen; der Versuch, dieselbe durch Glühen, wie die Eisencyanidverbindungen der alkalischen Erdmetalle, zu zersetzen, gelang nicht, indem wegen des starken Spritzens der fliessenden Masse ein Verlust nicht zu vermeiden war und die Zersetzung selbst durch längeres Glühen nicht vollständig bewirkt werden konnte.

Digitized by Google

Mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, wurde das Cyanid zwar vollständig zerlegt, allein die durch das Ausfällen des Eisenoxydes herbeigeführte Anwesenheit des schwefelsauren Ammoniaks machte das Resultat des schwefelsauren Natrons fehlerhaft. Die Behandlung mit Königswasser führte ebenso wenig zum Ziel, selbst durch längeres Digeriren konnte die Farbe einer Eisenchloridauflösung nicht hervorgebracht werden. Sehr leicht gelang indess der Versuch, als die zu Pulver zerriebenen Krystalle mit ihrem doppelten Gewicht kohlensauren Baryts genau gemischt und dann geglüht wurden; das Glühen von kaum einer viertel Stunde war hinreichend, die vollständige Zerlegung des Cyaneisens zu bewirken, wobei das Gemenge weder zum Fluss kam, noch Spritzen verursachte. Um auf die letztere Weise das Natriumeisencyanid auf seine Zusammensetzung zu untersuchen, wurden 10 Gran zu Pulver zerrieben, mit der doppelten Menge kohlensauren Baryts genau gemischt und geglüht, die geglühte Masse wurde in Salzsäure, der etwas Salpetersäure beigefügt war, aufgelöst, von einer geringen Menge Kohle abfiltrirt und darauf durch kohlensaures Ammoniak das Eisenoxyd und der Baryt niedergeschlagen. Die Auflösung setzte beim Eindampfen noch eine geringe Menge kohlensauren Baryt ab; sie wurde davon getrennt, ganz zur Trockne abgeraucht und geglüht; der Glührückstand bestand aus 5,7325 Gran Chlornatrium, worin 2,27326 Natrium enthalten sind. Das Eisenoxyd war durch drei vorhergehende Versuche bestimmt und im Mittel 2,637 Gran erhalten worden. Das Cyanid war zu diesem Zweck in zwei Versuchen durch concentrirte Schwefelsäure und in dem dritten durch kohlensauren Baryt zersetzt worden. Das erhaltene Eisenoxyd entspricht 1,82838 Eisen. Da nun ihren Eigenschaften

Digitized by Google

zufolge die Verbindung das Eisen auf der höchsten Cyanstufe enthält, so berechnet sich die gemeinschaftliche Menge des Cyans auf 5,255, nämlich 2,586 für das Natrium und 2,669 für das Eisen. Wird der Ueberschuss für Krystallwasser genommen, so besteht das Natriumeisencyanid in 100 aus:

22,7326	Natrium
18,2838	Eisen
52,5500	Cyan
6,4336	Wasser

woraus sich folgende stöchiometrische Zusammsetzung ableiten lässt:

3	M. G.	Natrium	= 23,187
2	—	Eisen	= 18,069
12	—	Cyan	= 52,753
2	—	Wasser	= 6,001

$Fe_2\ Cy_6 + 3\ Na\ Cy_2 + 2\ Aq.$

Wie angegeben, zieht das Natriumeisencyanid sehr leicht Feuchtigkeit an; es wurde deshalb, bevor es zur Analyse verwendet wurde, eine kurze Zeit im Dampfapparate erwärmt, bis die Krystalle, welche eine nicht ganz glatte Oberfläche besassen, ein gering bestäubtes Ansehen erhielten; diejenigen Krystalle jedoch, deren Oberfläche glänzend war, blieben bei dieser Behandlung unverändert.

Ammoniumeisencyanid.

Das dazu erforderliche Ammoniumeisencyanür wurde durch Digestion des Bleieisencyanürs mit kohlensaurem Ammoniak bereitet. Das Filtrat wurde mit Alkohol ver-

Digitized by Google

mischt, um das Cyanür bald abzuscheiden; es schied sich aber nicht krystallinisch aus, sondern die spirituöse Auflösung bildete zwei Schichten, von welchen die untere syrupartig war. Die syrupartige Ablagerung wurde abgesondert und zum Krystallisiren bei Seite gestellt, von der überstehenden wurde der Alkohol abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit ebenfalls dem freiwilligen Verdunsten überlassen; beide Auflösungen gaben schön honiggelbe Krystalle unter Absatz von Berlinerblau. Um durch diese Zersetzung nicht einen zu grossen Verlust zu erleiden, wurde die Auflösung, aus der sich zwar ziemlich grosse, aber nur wenige Krystalle abgeschieden hatten, der Behandlung mit Chlor unterworfen, übrigens ebenso verfahren, wie bei dem Natriumeisencyanid angegeben ist. Nach mehreren Tagen gab die Auflösung schön rubinrothe, prismatische Krystalle, deren Oberfläche mit kleinen gelben Würfeln von Salmiak besetzt waren, von dem sie durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht befreit, sondern nur durch Abschaben mit einem Messer gereinigt werden konnten. So gereinigt wurden sie von Neuem aufgelöst und durch freiwilliges Verdunsten wieder krystallisirt erhalten.

Als Product dieser letzteren Krystallisation bildet das Ammoniumeisencyanid schön rubinrothe rhombische Säulen, die so kurz sind, dass sie fast tafelförmig erscheinen. Dem äussern Ansehen nach ist dieses Cyanid das schönste unter den bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Reihe. Sein Verhalten zum Wasser und das Verhalten der wässrigen Auflösung zum Alkohol stimmt mit dem des vorigen Cyanids überein. Die wässrige Auflösung setzt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag ab. An der Luft ist es unveränderlich; es zieht weder Feuchtigkeit an, noch verwittert es. Ueberhaupt ist es sowohl in trockener

als aufgelöster Form weit beständiger als das Ammoniumeisencyanür. In einem Tiegel geglüht verknistert es anfangs und hinterlässt unter starkem Verdampfen ein Gemenge von Kohle und Eisenoxyd.

Die Zusammensetzung dieses Cyanides wurde auf folgende Weise ausgemittelt. 8 Gran wurden geglüht, der Rückstand in Salzsäure aufgelöst, filtrirt und mit Ammoniak gefällt. Das Eisenoxyd wog 1,96 Gran, darin sind enthalten 1,35902 Eisen. Um das Ammoniak zu bestimmen wurden 9 Gran des Cyanids mit kaustischer Kalilauge zersetzt, das Gas in Salzsäure aufgefangen, die Auflösung zur Trockne verdampft und gewogen. Das Gewicht des Salmiaks betrug 4,5 Gran, auf 8 Gran reducirt 4 Gran; diese enthalten, 1,28120 Ammoniak. Nach der Berechnung beträgt für beide die Menge des Cyans 3,95720, nämlich für das Eisen 1,98520 und für das Ammoniak 1,97200. Die untersuchten 8 Gran geben also:

1,28120 Ammoniak
1,35802 Eisen
3,95720 Cyan
1,40258 Ueberschuss.

Da nun nach der Ansicht von **Berzelius** das Ammoniak sich nicht als solches mit Salzbildern, wie mit Chlor, Cyan etc., verbinden kann, sondern um eine solche Verbindung einzugehen, sich erst noch mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigen muss, damit es in das metallische Ammonium verwandelt werde, so ist es nöthig, von dem erhaltenen Ueberschuss die erforderliche Menge Wasserstoff, welche die gefundenen 1,28120 Ammoniak metallisirt, nämlich 0,0736, in Abzug zu bringen; wird der jetzt bleibende Rest als Wasser genommen, so ist das Resultat der Analyse und Rechnung:

Digitized by Google

1,35480 Ammonium
1,35902 Eisen
3,95720 Cyan
1,32898 Wasser

und für 100 Theile berechnet

16,935 Ammonium
16,985 Eisen
49,465 Cyan
16,615 Wasser

was wiederum giebt:

3	M. G.	Ammonium	= 16,958
2	—	Eisen	= 16,895
12	—	Cyan	= 49,334
6	—	Wasser	= 16,813

$Fe_2\ Cy_6 + 3\ N_2\ H_8\ Cy_2 + 6\ Aq.$

Die Verbindung kann also betrachtet werden als gewässertes Ammoniumeisencyanid oder auch als ein Doppelsalz von 1 Atom blausaurem Eisenoxyd und 3 Atomen cyanwasserstoffsaurem *Ammoniumoxyd*, in dem der Wassergehalt gerade hinreichend ist, sowohl das Eisen und das Ammonium zu oxydiren, als das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln. Diese letztere Vorstellungsweise scheint dadurch Bestätigung zu erhalten, dass die zu Pulver zerriebene Verbindung sechs Stunden lang dem Dampfapparat ausgesetzt nur 2 Procent am Gewicht verlor und auch dieses nur unter einer Entwickelung von Ammoniak, so dass beim Auflösen im Wasser sich Berlinerblau absetzte. Es ist nun wohl bekannt, dass man von einem wasserstoffsauren Ammoniumoxyd noch nicht geredet hat, allein das Resultat dieser Untersuchung scheint einer solchen Annahme nicht entgegen zu seyn. Es fragt sich, ob sich bei den entsprechenden Verbindungen des Chlors, Jods und Broms, wie z. B. bei der des

Eisenchlorids mit Salmiak nicht ein ähnliches Verhältniss herausstellen würde; so viel ich weiss, hat man den sogenannten Eisensalmiak nur auf seinen Eisengehalt allein und nicht auch auf seine übrigen Bestandtheile untersucht. Bei dem Ammoniumeisencyanür hat Bunsen gefunden, dass es wie das Kaliumeisencyanür 3 Atome Wasser enthält; vertheilt man die Wasserbestandtheile unter die übrigen, so ergiebt sich, dass dasselbe eine Verbindung von blausaurem Eisenoxydul mit oxydirtem Cyanammonium vorstellt. Allein das Resultat, welches die Untersuchung des Ammoniumeisencyanides gegeben hat, scheint darauf hinzudeuten, dass auch hier ein gleiches Verhältniss obwalten dürfe und das sogenannte flüchtige Blutlaugensalz ebenfalls als ein Doppelsalz von blausaurem Eisenoxydul und blausaurem Ammoniumoxyd, angesehen werden könne, was mit der Analogie, welche das Ammonium den übrigen Metallen an die Seite setzt, nicht im Widerspruche steht.

Magniumeisencyanid.

Seine Bereitung ist die der übrigen. Aus der concentrirten Auflösung sondert sich das Cyanid nach längerer Zeit allmählig ab und bildet nach dem Trocknen eine rothbraune Masse, ohne die geringste Spur von Krystallisation. Es löst sich ohne Rückstand und zwar sehr leicht in Wasser auf. Diese Auflösung wird durch Alkohol nicht gefällt; die Auflösung ist wie die der übrigen Cyanide im concentrirten Zustande gelblich grün, im verdünnten gelb; mit Kaliumeisencyanür vermischt blieb sie unverändert, zum Beweise, dass kein Eisenchlorid zugegen war. Durch Glühen wird es sehr leicht

Digitized by Google

zersetzt, der Rückstand löst sich ohne Gasentwickelung und ohne etwas zurückzulassen in Salzsäure auf. Mit Säuren, die verdünnt sind, übergossen, entwickelt es wie die übrigen Cyanwasserstoffsäure. Beim Glühen zeigt das Magniumeisencyanid dasselbe Verhalten wie die übrigen nicht schmelzbaren Cyanide: zuerst entweicht Cyanwasserstoffsäure und nachher verbrennt es wie Zunder.

Um das Verhältniss der Bestandtheile des Magniumeisencyanids auszumitteln, wurden 10 Gran geglüht; es blieb ein Rückstand von 3,416 Gran, welcher sich wie der vom Magniumeisencyanür ruhig und vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflöste; er musste aus Talkerde und Eisenoxyd bestehen. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wurde durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure aufgelöst und noch einmal gefällt; das sorgfältig ausgewaschene Eisenoxyd wog nach dem Glühen 1,85 Gran. Die Menge der Bittererde aus dem Verlust bestimmt, beträgt also 1,566 Gran. Um die Bittererde durch den Versuch zu bestimmen wurde die Auflösung von 10 Gran Cyanid mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron, der kaustisches Ammoniak beigemischt war, versetzt, erwärmt, filtrirt und so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende das schon Filtrirte trübte; hierauf wurde der Niederschlag getrocknet und geglüht; er bestand aus 4,25 Gran phosphorsaurer Bittererde, worin 1,55851 Bittererde enthalten sind. Wird die Menge der Talkerde vom Glührückstande abgezogen, so bleiben für das Eisenoxyd 1,8575 Gran übrig. Das Mittel beider Versuche gibt demnach, wenn die beiden Oxyde auf ihren Metallgehalt reducirt sind und das Cyan durch Rechnung gefunden worden ist:

1,28533	Eisen
0,95753	Magnium
3,87600	Cyan
3,88114	Wasser
10,0	

was mit der stöchiometrischen Zusammensetzung stimmt, aus

3	M. G.	Magnium	= 9,297	pCt.
2	—	Eisen	= 13,298	»
12	—	Cyan	= 38,824	»
$17\frac{1}{2}$	—	Wasser	= 38,581	»

Ich habe absichtlich $17\frac{1}{2}$ M. G. Wasser gesetzt, mit welcher Zahl sich am nächsten das Resultat der Analyse vereinigen lässt; es ist mir aber nicht wahrscheinlich, dass der gefundene Wassergehalt der richtige sey; ich hatte das Cyanid so lange auf Papier liegen lassen, als dieses noch Feuchtigkeit aufnahm und so getrocknet zur Untersuchung verwendet, da man eigentlich keinen Maasstab hat, nach welchem man den wahren Wassergehalt ähnlicher Körper beurtheilen kann. Bei der in Rede stehenden Verbindung hielt ich mich an das Verfahren, welches bei wohl krystallisirten Substanzen Anwendung findet, die man gleichfalls nur so lange auf Papier liegen lässt, als dieses noch Feuchtigkeit aufnimmt, um ein mögliches Verwittern zu vermeiden.

Calciumeisencyanid

wurde wie die vorigen aus krystallisirtem Calciumeisencyanür bereitet, das zu diesem Zweck durch Digestion von Berlinerblau mit kaustischem Kalk dargestellt worden war. Es bildet feine, schön morgenrothe Nadeln, die im

trockener Luft unverändert bleiben, zu Pulver zerrieben, in feuchter Luft aber sehr bald zerfliessen. Das Pulver hat eine Orangefarbe. Von Wasser werden die Krystalle sehr leicht aufgelöst; diese Auflösung wird eben so wie die der vorigen Cyanide durch starken Alkohol nicht gefällt. Werden sie geglüht, so entwickeln sie Blausäure und Wasser, nehmen anfangs eine grüne Farbe an und hinterlassen endlich einen Rückstand, der sich mit Aufbrausen in Salzsäure auflöst, wobei sie, wenn der Luftzutritt nicht vollständig war, eine geringe Menge Kohle hinterlassen. In seiner Zusammensetzung kömmt das Calciumeisencyanid mit den zuvor beschriebenen Cyaniden überein. 10 Gran desselben in Wasser aufgelöst und mit oxalsaurem Ammoniak, dem etwas kaustisches Ammoniak beigemischt war, gefällt, gaben nach dem Trocknen und Glühen 3,75 Gran kohlensauren Kalk, welches Gewicht bei wiederholtem Glühen mit kohlensaurem Ammoniak nicht verändert wurde. Diese 3,75 kohlensaurer Kalk enthalten 2,11 Kalk oder 1,518 Calcium. Um das Eisen zu bestimmen, wurde das Cyanid geglüht, der Rückstand in Salzsäure aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt und geglüht. 10 Gran Cyanid gaben auf diese Weise behandelt 2,156 Gran Eisenoxyd, welche 1,495 Eisen gleichkommen. Wird die Menge des Cyans durch Rechnung gefunden und der Ueberschuss für Wasser genommen, so ist das Resultat:

15,173 Calcium
14,950 Eisen
41,376 Cyan
28,501 Wasser.

Wird die procentische Zusammensetzung nach der Formel: 3 At. Calcium, 2 Eisen, 12 Cyan und 10 Wasser berechnet, so ergeben sich

Digitized by

16,881 Calcium
14,925 Eisen
43,503 Cyan
24,703 Wasser,

ein Resultat, welches in Bezug auf den gefundenen Gehalt an Calcium um etwas mehr als $1^1/_2$ pCt. abweicht, welche Abweichung bei dem befolgten Gange der Untersuchung sich auch auf das Cyan und Wasser erstrecken musste. Es wurde desshalb die Analyse wiederholt und weiter untersucht, ob nach der Abscheidung des Eisens und Calciums Abdampfen der Auflösung zur Trockne und Glühen der trocknen Masse noch ein Rückstand bleiben würde. Das Resultat dieser zweiten Analyse stimmte mit dem der ersten überein, wobei zwar ein Rückstand blieb, der aber von 10 Gran Cyanid noch nicht $^1/_{15}$ Gran ausmachte, also zu unbedeutend war, um fehlerhaft auf das Resultat einzuwirken. Worin also die Ursache der Abweichung der theoretischen Voraussetzung von dem Ergebniss der Analyse liegt, ist mir unerklärlich; das Cyanid war erst nach wiederholtem Umkrystallisiren zur Analyse verwendet worden und enthielt auch, wie die Prüfung mit Kaliumeisencyanür zeigte, keine Spur von Eisenchlorid, welches im Stande gewesen wäre, eine Differenz hervorzubringen. Eben so war es auch von Ammoniak frei, obgleich sich während des Glühens nicht undeutlich ein ammoniakalischer Geruch wahrnehmen liess, der also nur ein Product von der Zersetzung der wasserhaltigen Blausäure seyn konnte.

Kalium-Baryumeisencyanid.

Diese Verbindung erhielt ich statt des gesuchten Baryumeisencyanids. Aus dem Niederschlag, welcher

Digitized by Google

durch Vermischen der Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Chlorbaryum gebildet wird. Es wurden nämlich die Auflösungen von 2 M. G. Chlorbaryum und 1 M. G. Kaliumeisencyanür heiss mit einander vermischt und nach dem Erkalten kleine blassgelbe Krystalle erhalten, welche nach dem Wiederauflösen in heissem Wasser, Filtriren und Erkalten schön citronengelbe octaedrische Krystalle lieferten. Nach den Untersuchungen von Duflos sind die erstern nicht als reines Baryumeisencyanür, sondern als eine Verbindung desselben mit Kaliumeisencyanür zu betrachten, während nach eben demselben das eigentliche Baryumeisencyanür ein weisses, schwach gelbliches, krystallinisches Pulver darstellt. Wofür demnach die durch Wiederauflösen erhaltenen citronengelben octaedrischen Krystalle zu halten sind, ist mir unbekannt. Ungeachtet nun die durch Vermischen der erwähnten Auflösungen erhaltenen blassgelben Krystalle nicht reines Cyanür sind, glaubte ich doch daraus reines Baryumeisencyanid erhalten zu können, da ich vermuthete, das schwer lösliche Baryumeisencyanür werde gleichfalls ein minder leicht lösliches Cyanid geben und das leichter in Wasser auflösliche Kaliumeisencyanid in der Mutterlauge zurücklassen. Unter dieser Voraussetzung wurde die Doppelverbindung in Wasser aufgelöst und so lange mit Chlor behandelt, bis die Auflösung nach wiederholtem und starkem Umschütteln den Geruch nach Chlor nicht mehr verlor. Sie wurde hierauf durch Erwärmen von dem überschüssigen Chlor befreit, mit einer geringen Menge Alkohol vermischt, vom ausgeschiedenen Berlinerblau abfiltrirt und dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Nach mehreren Tagen hatten sich Krystalle gebildet, von denen mehrere mit feinen glänzenden morgenrothen Nadeln des Kaliumeisencyanids besetzt waren,

deren Menge sich jedoch nicht bedeutend zeigte. Unter den Krystallen befanden sich, im Verhältniss zu der nicht grossen Quantität des Cyanides, mehrere von bedeutender Grösse. Diese letztern Krystalle haben ein auffallendes Ansehen, es sind nämlich kurze sechsseitige Säulen mit glänzenden Flächen; das Innere dieser Säulen ist gebildet durch Vereinigung senkrecht gestellter und von einem Mittelpunkt strahlenförmig ausgehender Blättchen; dabei ist bemerkenswerth, dass die Flächen länger sind, als die innern Lamellen, was sich selbst an der Basis zeigt, womit die Krystalle auf dem Boden der flachen Abrauchschale befestigt waren, so dass sowohl oben als unten eine geringe regelmässige Vertiefung bemerkbar ist. Ihre Farbe ist so dunkel, dass sie fast schwarz erscheint, gegen das Licht gehalten sind sie undurchsichtig und nur die Flächen zeigen da, wo sie länger, als die innern Blättchen sind, einen röthlichen Schimmer. Bei den kleinen Krystallen bemerkt man nicht diese regelmässige Vereinigung der Blättchen, sie bilden vielmehr ein Haufwerk von schräg aneinander gelegten Lamellen; bei auffallendem Lichte sind sie ebenfalls von dunkler, fast schwarzer Farbe, gegen das Licht und besonders gegen Kerzenlicht gehalten, zeigen sie eine reine schön dunkelrothe Farbe. Sie lösen sich leicht in Wasser auf, diese Auflösung wird aber durch einen grössern Zusatz von Alkohol niedergeschlagen; an der Luft sind sie unveränderlich; das Pulver davon sieht gestossener Aloë nicht unähnlich. Ueber der einfachen Spirituslampe erhitzt, backt das Pulver zusammen, ohne zu schmelzen, und zwar unter Entwicklung von Blausäure und Wasser; der Rückstand löst sich unter starkem Aufbrausen in Salzsäure vollständig auf.

Digitized by Google

Ich hielt anfangs diese Verbindung für reines Baryumeisencyanid, allein die Analyse zeigte, dass sie ausser Baryum und Eisen auch noch Kalium als basischen Bestandtheil enthalte. Nach dem Ergebniss der Analyse besteht die Verbindung in 100 Theilen aus

30,54	Baryum
8,97	Kalium
12,48	Eisen
35,93	Cyan
12,08	Wasser.

Dieses Resultat war auf folgende Weise erhalten: 10 Gran der Verbindung, welche zur Analyse noch einmal umkrystallisirt worden war, wurden geglüht, der Rückstand in Salzsäure aufgelöst, der Baryt durch Schwefelsäure niedergeschlagen und im Glührückstande 5,206 Gran schwefelsaurer Baryt erhalten; das von dem schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat gab 1,8 Gran Eisenoxyd. Die jetzt noch übrig bleibende Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und geglüht und so 2 Gran schwefelsaures Kali erhalten. 5,206 schwefelsaurer Baryt entsprechen 3,05415 Baryum, 1,8 Eisenoxyd 1,248 Eisen und 2 schwefelsaures Kali = 0,897 Kalium. Wenn nun das Baryum 1,177, das Eisen 1,810 und das Kalium 0,606 Cyan erfordern, so bleibt noch ein Plus von 1,208, welches als Wasser in Rechnung zu bringen ist, womit auch der Verlust, welchen die gepulverte Verbindung nach längerer Zeit im Dampfbade erleidet, übereinstimmt.

Es ergiebt sich demnach für diese Verbindung folgende stöchiometrische Zusammensetzung:

2	M. G.	Baryum	=	30,943	pCt.
1	—	Kalium	=	8,855	—
2	—	Eisen	=	12,254	—
12	—	Cyan	=	35,777	—
6	—	Wasser	=	12,171.	—

Digitized by Google

Aus diesem relativen Verhältniss der Bestandtheile und aus der Form, welche die Krystalle nach dem Umkrystallisiren beibehielten, so wie daraus, dass nur bei der ersten Krystallisation krystallinische Abscheidung von Kaliumeisencyanid statt fand, beim Umkrystallisiren aber nicht wieder bemerkt wurde, während doch das der Behandlung mit Chlor unterworfene Doppelcyanür aus gleichen Atomen Baryumeisencyanür und Kaliumeisencyanür zusammengesetzt ist, geht hervor, dass das Präparat eine wirkliche chemische Vereinigung zweier Doppelcyanide ist, die aus 2 Atomen Baryumeisencyanid und 1 At. Kaliumeisencyanid besteht oder vielleicht richtiger als nur eine Doppelverbindung von 3 Atomen des alkalischen Metallcyanids mit 1 Atom Eisencyanid betrachtet werden kann, worin das dritte Atom des Baryums durch 1 Atom Kalium ersetzt ist. Das reine Baryumeisencyanid habe ich nicht versucht darzustellen, da es mir gegenwärtig an dem dazu erforderlichen reinen Cyanür mangelt.

Beobachtungen über die Löslichkeit gewisser Oxyde und Metallsalze in Auflösungen von salzsaurem und salpetersaurem Ammoniak;

von *R. H. Bret.*

Die neueren Erfahrungen von Vogel über die Löslichkeit der kohlensauren Erden in salzsaurem Ammoniak, welche von Smith bestätigt wurden, veranlassten den Verfasser, diese Untersuchungen auszudehnen. Er wollte

sich versichern, ob dieses Salz, so wie auch das salpetersaure Ammoniak, gewisse Salze der Erden oder Alkalien auflöse, die entweder unlöslich oder sehr wenig löslich im Wasser sind, und wie weit sich diese auflösende Eigenschaft bei den Oxyden, die am gewöhnlichsten mit ihnen in Berührung kommen, und ihren metallischen Salzen erstrecke. Die Resultate sind folgende:

Kalksalze. Frisch gefällter kohlensaurer, phosphorsaurer, boraxsaurer und weinsaurer Kalk lösen sich in der Kälte in Auflösungen von salzsaurem und salpetersaurem Ammoniak leicht; schwefelsaurer Kalk etwas weniger leicht und vielleicht weniger vollkommen als die beiden ersteren; kleesaurer Kalk scheint sich weder in heissen noch kalten Auflösungen zu lösen.

Barytsalze. Kohlensaurer, phosphorsaurer und kleesaurer Baryt lösen sich in der Kälte in Salmiaklösung, ebenso boraxsaurer und weinsaurer Baryt; schwefelsaurer Baryt ist darin unlöslich. Die Auflösung von salpetersaurem Ammoniak scheint weniger von diesen Salzen aufzulösen, als der Salmiak.

Strontiansalze. Kohlensaurer und phosphorsaurer Strontian lösen sich leicht in einer kalten, boraxsaurer, weinsaurer und kleesaurer Strontian in einer heissen Salmiaklösung; schwefelsaurer Strontian ist darin unlöslich.

Die Auflösung von salpetersaurem Ammoniak scheint auf den kleesauren Strontian eine stärker auflösende Wirkung auszuüben, wie Salmiak.

Bittererde. Phosphorsaure Bittererde und phosphorsaure Bittererde-Ammoniak, ebenso kohlensaure und weinsaure Bittererde lösen sich in der heissen Auflösung von Salmiak.

Das salpetersaure Ammoniak scheint weniger auflösend zu wirken als der Salmiak.

Digitized by Google

Bleisalze. Bleioxyd, kohlensaures, schwefelsaures und kleesaures Bleioxyd lösen sich vorzugsweise in einer heissen Salmiaklösung; Jodblei, weinsaures und phosphorsaures Bleioxyd in einer kalten; Bleieisencyanür und chromsaures Bleioxyd sind unlöslich.

Zinksalze. Kohlensaures Zinkoxyd löst sich in der Kälte, phosphorsaures, kleesaures Zinkoxyd, und Zinkoxyd sind in der Wärme in einer Auflösung von Salmiak löslich; Zinkeisencyanür scheint unlöslich zu seyn.

Salpetersaures Ammoniak übt auf diese Salze eine schwächere Wirkung aus als Salmiak.

Quecksilberoxydsalze. Das Oxyd wird, besonders bei Anwendung von Wärme, in der Auflösung des Salmiaks gelöst. Das durch Zusatz von Ammoniak zu einem Quecksilberoxydsalz gebildete Trippelsalz löst sich in der heissen Salmiakauflösung, ebenso das kohlensaure Quecksilberoxyd; phosphorsaures und kleesaures lösen sich in der kalten, Quecksilberjodid in der lauwarmen Auflösung von Salmiak. Salpetersaures Ammoniak verhält sich wie Salmiak.

Quecksilberoxydulsalze. Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul scheint nicht löslich zu seyn; das Oxydul, das Chlorür, Jodür, das kohlensaure, phosphorsaure und weinsaure Quecksilberoxydul lösen sich in der heissen oder lauwarmen Auflösung des Salmiaks, allein weniger vollständig, als die Oxydsalze. Salpetersaures Ammoniak wirkt schwächer.

Eisenoxydulsalze. Weder das Oxydul, noch das kohlensaure, phosphorsaure Eisenoxydul und Eisencyanür scheinen sich in der Auflösung von salzsaurem oder salpetersaurem Ammoniak aufzulösen.

Eisenoxydsalze. Dieselbe negative Wirkung, wie bei den schwefelsauren Salzen.

Digitized by Google

Antimonsalze. Das Oxydul löst sich in der kalten, das kohlensaure (??) Antimonoxyd in der heissen Auflösung von Salmiak; das Antimoncyanür ist sowohl in dem salzsauren, wie in dem salpetersauren Ammoniak unlöslich.

Silbersalze. Chlorsilber löst sich leicht in Salmiak, woraus es durch Salzsäure nicht niedergeschlagen wird. Kohlensaures, phosphorsaures, kleesaures Silberoxyd sind darin löslich, Cyansilber nicht; salpetersaures Ammoniak ist ein sehr unvollkommenes Auflösungsmittel der genannten Salze.

Zinnoxydulsalze. Das Oxydul ist in der heissen, wie in der kalten Salmiaklösung nur wenig löslich; kleesaures Zinnoxydul löst sich leicht in der Wärme; phosphorsaures Zinnoxydul und Zinncyanür scheinen unlöslich zu seyn; salpetersaures Ammoniak löst nur das kleesaure Zinnoxydul auf.

Zinnoxydsalze. Sie sind in salzsaurem und salpetersaurem Ammoniak unlöslich.

Wismuthsalze. Wismuthoxyd, kohlensaures, phosphorsaures und basisch salpetersaures lösen sich in Salmiak auf; salpetersaures Ammoniak übt keine bemerkbare Wirkung auf die erwähnten Salze aus.

Kupferoxydsalze. Kupferoxyd und kohlensaures Kupferoxyd lösen sich mit schön dunkelblauer Farbe; wenn das kohlensaure Kupferoxyd sauer ist, und man wendet Wärme an, so entsteht Chlorür oder basisches Chlorür, und die Auflösung wird grün. Phosphorsaures, kleesaures Kupferoxyd und Cyankupfer sind unlöslich. Salpetersaures Ammoniak löst nicht die drei letzteren Salze, aber das Oxyd und das kohlensaure Kupferoxyd.

Mangansalze. Das Oxyd löst sich, selbst in der Kälte, leicht in Salmiak, nicht so das kohlensaure Man-

ganoxyd; die Auflösung des Oxyds wird durch Wärme nicht gefällt; phosphorsaures Manganoxyd löst sich theilweise; das Cyanmangan ist unlöslich. Salpetersaures Ammoniak verhält sich wie der Salmiak.

Kobaltsalze. Das Oxyd bildet mit Salmiak eine karmoisinrothe Auflösung; erhitzt man aber vor dem Zusatz des Salmiaks das blaue Kobaltoxydhydrat, bis es zum Theil eine braune Farbe angenommen hat, so löst dann das Ammoniaksalz das braune Oxyd nicht auf.

Kohlensaures Kobaltoxyd ist selbst in der Kälte löslich, phosphorsaures weniger, und Cyankobalt ist unlöslich. Wenn Cyankalium, welches in den Kobaltsalzen einen grünen Niederschlag erzeugt, zu einer Auflösung dieses Salzes in Salmiak gesetzt wird, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag. Salpetersaures Ammoniak wirkt unter gleichen Umständen etwas stärker als Salmiak.

Kadmiumsalze. Kadmiumoxyd, kohlensaures, phosphorsaures und kleesaures Kadmiumoxyd, lösen sich in einer kalten Salmiakauflösung; Cyankadmium ist unlöslich darin. Salpetersaures Ammoniak wirkt schwächer auf die Kadmiumsalze als der Salmiak.

Platinsalze. Chlorplatin-Chlorkalium ist in Salmiak löslich, ebenso Chlorplatin-Chlorammonium.

Kein Sulfür der vorstehenden Metalle ist in Salmiak oder salpetersaurem Ammoniak auflöslich. Bei allen Versuchen wurden die Ammoniaksalze den frisch gefällten Oxyden und Salzen zugesetzt.

Die Auflösung von phosphorsaurem Kalk kann, wenn diess nicht durch einen Ueberschuss von ätzendem Ammoniak vollständig geschieht, nichts destoweniger gänzlich gefällt werden; wenn man nur eine kleine Quantität ätzendes Alkali zusetzt, so zeigt, obwohl ein schwacher Niederschlag sich erzeugte und die Flüssigkeit schwach

alkalisch ist, kleesaures Ammoniak in dem Filtrat die Gegenwart des Kalkes an. Desshalb wird bei der Analyse einer chlorwasserstoffsauren Auflösung, worin man die Gegenwart von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk vermuthet, wenn man nicht eine hinlängliche Menge Ammoniak zusetzt, die mehr oder weniger beträgt, als um die Flüssigkeit schwach alkalisch zu machen, die filtrirte Auflösung durch kleesaures Ammoniak niedergeschlagen, und kann zu der Annahme führen, dass der Niederschlag von vorhandenem kohlensaurem Kalk herrühre; selbst wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak zugesetzt hat, und die Flüssigkeit erhitzt worden ist, so wird die nämliche Fehlerquelle vorhanden seyn, weil der Ueberschuss des Ammoniaks entwichen seyn wird, die Flüssigkeit wird dann phosphorsauren Kalk aufgelöst enthalten; das nämliche gilt für phosphorsauren Baryt und Strontian, ebenso wie für phosphorsaure Bittererde.

Die in einer Salmiakauflösung löslichen Bleisalze werden durch einen Ueberschuss von Ammoniak daraus gefällt: daraus geht hervor, dass man beim Niederschlagen von Bleiauflösungen, die ein Ammoniaksalz enthalten, sey es nun durch Schwefelsäure oder Kleesäure, die Flüssigkeit sehr stark alkalisch machen muss, um die auflösende Wirkung des Ammoniaksalzes zu verhindern; dennoch kann man in solchen Auflösungen die Gegenwart des Bleies, vermittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak, leicht entdecken. Da die Oxyde des Eisens in Salmiak nicht auflöslich sind, so giebt diess ein Mittel an die Hand, sie von einigen anderen Metalloxyden, mit welchen sie häufig verbunden sind, zu trennen; diess gilt besonders vom Eisenoxyd; man kann letzteres durch dieses Mittel von den Oxyden des Bleies,

Quecksilbers, Antimons, Zinks, Wismuths, Kupfers und Mangans trennen.

In gewissen Fällen wäre dieses Mittel aber nur räthlich, insofern als die Menge der erwähnten Metalle wenig beträchtlich ist. Die Oxyde des Mangans und Kobalts können, hinsichtlich ihrer leichten Auflöslichkeit, leicht von dem Eisen getrennt werden.

(Philosoph. Magaz. 1830; Journ. de Pharmac. Mai 1837. S. 229.)

Zusammensetzung des Cyanmethylen-Aethers; von *Thomas Richardson*.

In reines *Methylenbihydrat*, Holzgeist, wurden die Dämpfe von Cyanursäure geleitet, und nach kurzer Zeit bildeten sich eine Menge schöner, schmaler, weisser Krystalle. Diese Krystalle wurden mit Wasser wiederholt gewaschen, um sie von anhängendem Methylenäther zu befreien, und sodann bei 100° C getrocknet.

Sie besassen die folgenden Eigenschaften: Sie sind in Weingeist, Holzgeist und in Wasser löslich, und zwar in der Wärme mehr als in der Kälte. Die wässrige Lösung reagirt nicht sauer. Beim Erhitzen verflüchtigt sich nur ein Theil ohne Zersetzung, während Cyanursäure zurückbleibt und Methylen und Ammoniak entwickelt werden. Er erleidet mit Kali erhitzt, eine dem Cyanäther analoge Zersetzung.

Digitized by Google

Verbrennung mit Kupferoxyd auf gewöhnlichem Wege:
I. 0,3285 gaben 0,3627 Kohlensäure.
II. 0,365 » 0,4044 » und 0,168 Wasser.

Der Stickstoff wurde bei der Verbrennung mit Kupferoxyd aus dem Raumverhältniss desselben zur Kohlensäure bestimmt, und dasselbe gefunden wie 1 N: 3 CO_2 oder in Atomen 2 N : 3 C.

Aus beiden Analysen berechnet man auf 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	30,529	30,634
Wasserstoff	»	5,113
Stickstoff	23,569	23,650
Sauerstoff	»	40,603
		100,000

Wenn man aus diesen Zahlen das Verhältniss der Atome berechnet, so erhält man folgendes: 1,5 C; 3 H; 1 N und 1,5 O, oder

			in 100 Theilen.
6 At.	Kohlenstoff =	458,64 =	30,830
12 At.	Wasserstoff =	74,88 =	5,033
4 At.	Stickstoff =	354,08 =	23,801
6 At.	Sauerstoff =	600,00 =	40,336
		1487,60	100,000

Wir können desshalb den Cyanmethylen-Aether betrachten als bestehend aus:

2 At. Cyansäure	$= C_4 + N_4 + O_2$
1 At. Methylen-Aether	$= C_2 \quad + O + H_6$
3 At. Wasser	$= \quad + O_3 + H_6$
	$C_6 + N_4 + O_6 + H_{12}$

und dieser Betrachtungsweise zufolge bietet der Cyan-

methylen-Aether in seiner Zusammensetzung eine vollkommene Analogie mit dem von Pelouze beschriebenen Cyansäure-Aether dar.[1])

Ueber die Hemmung der Platinwirkung durch Gase;

von *W. C. Henry.*

Die sonderbare Eigenschaft gewisser Gase, die Wirkung des fein zertheilten Platins auf Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff zu verhindern, wurde, kurz nach Döbereiner's Entdeckung, zuerst von Turner, dann von Henry und neuerdings von Faraday beobachtet und bekannt gemacht. Kohlenoxyd- und ölbildendes Gas sind am meisten mit der störenden Eigenschaft begabt und desshalb besser als andere zu diesen Versuchen geeignet.

---

[1]) Leitet man die Dämpfe des Cyansäure-Hydrates in Bittermandelöl, so entsteht sehr heftige Erhitzung, es scheidet sich ein weisser schwerer Körper ab, von dem sich noch mehr niederschlägt, wenn man die flüssige Masse mit Aether mischt. Mit Aether ausgewaschen ist die neue Verbindung ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, löslich in Weingeist und daraus krystallisirbar; Essiggeist verhält sich ähnlich; auch dieser bildet mit Cyansäure eine krystallinische Verbindung. Mit der Untersuchung beider beschäftigt sich Hr. Thomson, Sohn des berühmten Chemikers in Glasgow, ein junger Mann von ausgezeichnetem Talent. J. L.

Digitized by Google

Das Platin wurde 1) als Platte, 2) als Schwamm für sich, oder mit Thon als kleine Kugeln und 3) als Mohr nach Liebig's Vorschrift angewendet.

1. *Kohlenoxyd.* Es wurde dieses Gas zu einem Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss der Wasserbildung hinzugesetzt, so dass es $^1/_2$ bis $^1/_{30}$ des gesammten Volums betrug, und in den meisten Fällen Kugeln von Platin und Thon angewendet. Es zeigte sich immer, je nach der Dauer des Contacts, eine Verbindung von grösserem oder geringerem Betrage. Platinplatten bewirkten erst nach längerer Zeit eine deutliche Vereinigung: Kohlenoxydgas scheint demnach die Vereinigung von Sauer- und Wasserstoffgas nicht zu verhindern, sondern nur zu verzögern.

Der Sauerstoff theilte sich zwischen den einander entgegenwirkenden Gasarten, in dem Verhältniss, dass das Kohlenoxyd immer bedeutend mehr davon als Wasserstoffgas aufnahm; es wird in allen Fällen, wo Kohlenoxydgas die Wirkung des Platins auf Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff verzögert, Kohlensäure gebildet.

Auf ein Gemische bloss von Kohlenoxyd und Sauerstoff wirkten Platinplatten nur langsam; etwas schneller der Schwamm; und immer war die Einwirkung bedeutender, wenn man Aetzkali noch dazu brachte. Platinschwarz erglühte augenblicklich und fuhr darin fort, bis alles Kohlenoxyd in Kohlensäure umgewandelt war.

In der Wirkung des Platins auf Gemische von Sauerstoff und blossem Kohlenoxyd liegt die Erklärung der Eigenschaft des letzteren Gases, dass es in Gemischen von den 3 Gasen dem Verbindungsbestreben des Sauer- und Wasserstoffs entgegenwirkt. Das Kohlenoxyd bemächtigt sich, vermöge seiner grösseren Verwandtschaft, eines weit grösseren Antheils von Sauerstoff, als ihm im Ver-

hältniss zu seinem Volumen zukommt. Diese Ansicht wird noch dadurch bestätigt, dass die Störungserscheinungen bei einer Hitze zwischen 300° und 340° F. verschwinden, indem die Vereinigung der gemischten Gase alsdann mit Schnelligkeit vor sich geht. Die Störungserscheinungen sind nur bei denjenigen Temperaturen beobachtet und mit derjenigen Form des Platins, welche die langsame Vereinigung des Kohlenoxyds und Sauerstoffs veranlasst.

2) *Oelbildendes Gas.* Aus allen Versuchen mit Platin in seinen verschiedenen Zuständen, geht hervor, dass das ölbildende Gas die störende Eigenschaft in weit geringerem Grade als das Kohlenoxydgas besitzt. Es verzögert die Wirkung des Platins als Kugel oder Schwamm nicht im Geringsten, selbst wenn es $^1/_3$ oder $^1/_4$ der Mischung ausmacht. Die Wirkung des Platinschwarzes wurde durch Zusatz von 20 Volumen ölbildenden Gases zu einem Volumen des Knallgemisches nicht aufgehoben. Oelbildendes Gas besitzt, wie Kohlenoxyd, unzweifelhaft das Vermögen, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu verzögern; allein es weicht vom Kohlenoxyd darin ab, dass es, so wirkend, nicht nothwendig Kohlensäure liefert.

Platinplatten in Berührung mit ölbildendem Gas und blossem Sauerstoff, bewirken keine Vereinigung, selbst bei Gegenwart von Aetzkalilauge; Platinschwamm bewirkt bei 480° F. eine rasche, und Platinschwarz schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Verbrennung des Gases.

Das Kohlenoxydgas stört die Wirkung des Platins auf Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff vermöge seiner stärkeren Verwandtschaft zum Sauerstoff, welche verursacht, dass es langsam den grösseren Antheil dieses Gases aufnimmt. Oelbildendes Gas, welches bei gewöhn-

Digitized by Google

lichen Temperaturen eine schwächere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff hat, hebt das Streben dieser beiden Gase zur Verbindung nur auf, wenn sein Volumen das des Gemisches bedeutend übertrifft, in welchem Fall die schwächere Verwandtschaft durch die grössere Anzahl der Atome unterstützt wird. Selbst bei diesem Vortheil ist das ölbildende Gas unfähig, sich den Sauerstoff anzueignen, und es verzögert nur dessen Verbindung mit dem Wasserstoff durch Entgegensetzung eines schwächeren Anziehungsvermögens. Andere Gründe zu Gunsten der Meinung, dass die Eigenschaft gewisser Gase, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu hindern oder zu hemmen, ihrer Anziehung zum Sauerstoff zuzuschreiben ist, und nicht einer besonderen Wirkung der Metallflächen, vermöge welcher diese sich etwa mit dem störenden Gase überzieht, sind noch folgende:

1) Alle Gase, bei denen man bisher diese Eigenschaft beobachtet hat, gehören zu denen, die der Verbindung mit Sauerstoff fähig sind; und die nicht störenden Gase sind solche, welche sich, wenigstens innerhalb eines bedeutenden Temperatur-Intervalls, nicht mit diesem Element verbinden lassen.

2) Die Eigenschaft des Störens zeigt, ihrer Stärke nach, gleichen Gang mit der Verbrennlichkeit der Gase.

(Poggendorff's Annalen Bd. XXXIX. S. 385.)

Ueber Kohlenstoffkalium und einen neuen Doppelt-Kohlenwasserstoff;

von *E. Davy.*

Im Monat Januar 1836 stellte der Verf. mehrere Versuche an, um das Kaliummetall in grossem Maassstabe darzustellen; in einer eisernen Flasche setzte er ein zuvor erhitztes Gemenge von Weinstein und Kohlenpulver einer hohen Temperatur aus; das Verhältniss des Kohlenpulvers variirte von $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ der ganzen Masse. Er erhielt dabei eine graubraune, mehr weiche als feste Substanz, die dem Eisen adhärirte und von körniger Textur war [1]).

Auf Wasser geworfen zersetzte es diese Substanz mit grosser Leichtigkeit; unter reichlicher Entwickelung eines Gases, das sich bisweilen in der Oberfläche entzündete, wie man es gewöhnlich bei Kalium unter gleichen Umständen beobachtet, schied sich eine kohlige Materie ab. Die Analyse dieses Gases zeigte es zusammengesetzt aus Wasserstoff und einem neuen Doppeltkohlenwasserstoff zu gleichem Volumen; Hr. Davy hält die fragliche Substanz für ein Gemenge von Kalium und dem Carbür dieses Metalls: ersteres liefert den Wasserstoff und letzteres das neue Gas.

Fängt man das bei der Wasserzersetzung entstehende Gas über Quecksilber auf, so beobachtet man einen interessanten Fall von Verbrennung; bringt man in die mit

---

[1]) Den Grund dieses ungünstigen Resultates ersieht man aus Schoedler's Beschreibung der Natriumbereitung. Annal. d. Pharm. XX. S. 2. F. M.

Digitized by Google

Quecksilber gefüllte Glocke zuerst etwas Wasser, dann einige Bruchstücke der neuen Substanz, so sinkt das Quecksilber in der Röhre, die Substanz wird rothglühend unter Aussprühung von glänzenden Funken. Diese Substanz betrachtet der Verf. für Kohlenstoffkalium. Mit unbewaffnetem Auge erkennt man daran keine Krystallisation; mit einer starken Loupe untersucht, bemerkt man aber kleine Massen, die aus der Vereinigung von ausserordentlich kleinen vierseitigen, an den Ecken abgestumpften Prismen entstanden sind. Der Luft ausgesetzt zersetzt sich das Kohlenstoffkalium: ein Theil des Kohlenstoffs verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu dem neuen Doppelt-Kohlenwasserstoff, welcher das einzige gasförmige Product ist, der Ueberschuss von Wasserstoff entwickelt sich, während der Sauerstoff des Wassers und das Kalium Kali bilden. Weingeist und Terpenthinöl äussern auf das Kohlenstoffkalium nur schwache Wirkung, Säuren dagegen eine sehr starke; in verschlossenen Gefässen zum Rothglühen erhitzt, erleidet das Kohlenstoffkalium eine partielle Zersetzung; das Kalium scheidet sich allmählich ab, während die Kohle glänzend schwarz zurückbleibt.

Hr. Davy hält das reine Carbür für eine binäre Verbindung von einer Proportion Kohle und einer Proportion Kalium (?).

Neuer Kohlenwasserstoff. Man erhält dieses Gas bei Einwirkung des Kohlenstoffkaliums auf Wasser. Es ist sehr entzündlich; an der Luft entzündet, verbrennt es mit hellerer und dichterer Flamme als das ölbildende Gas. Bei nicht hinlänglichem Luftzutritt ist die Verbrennung von beträchtlichem Absatz von Kohle begleitet. Mit Chlor in Berührung gebracht, entsteht augenblickliche Explosion, mit grosser rother Flamme; es setzt sich da-

bei viel Kohle ab. Diess geht auch im Dunkeln vor sich, und ist folglich nicht von der Wirkung der Sonnen- oder anderer Lichtstrahlen abhängig.

Ueber Quecksilber kann das neue Gas eine unbestimmte Zeit aufbewahrt werden, ohne sichtbare Veränderung zu erleiden; von Wasser wird es allmählig absorbirt. Frisch destillirtes Wasser absorbirt, mit diesem Gas geschüttelt, beinahe sein Volumen, Wärme entbindet es wieder daraus ohne Veränderung. Von Schwefelsäure wird es unter Schwärzung leicht absorbirt. Mit Sauerstoff verpufft es heftig, vorzüglich wenn dieses wenigstens $^3/_4$ des Gemenges ausmacht; es erzeugt sich dabei nur Wasser und Kohlensäure.

Zur vollkommenen Verbrennung erfordert es sein zwei- und ein halbfaches Volum Sauerstoff, wovon 2 Volumen zu Kohlensäure und das übrige $^1/_2$ Vol. zu Wasser verbraucht werden. Nach der Analyse des Verf. scheint es zusammengesetzt zu seyn aus einem Volumen Wasserstoff und zwei Volumen Kohlenstoffdampf, zu einem einzigen verdichtet. Seine Dichtigkeit ist also um das Gewicht eines gleichen Volums Wasserstoff geringer, als die des ölbildenden Gases. Es ist ein Doppeltkohlenwasserstoff, zusammengesetzt aus 2 Verhältnissen Kohle und einem Verhältniss Wasserstoff, und wird durch die Formel $2\,C + H$ ausgedrückt; eine Zusammensetzung, die von der jedes anderen bekannten Gases verschieden ist.[1])

(Records of gener. science, Nov. 1836; J. de Ph. Mars 1837. p. 143.)

[1]) Aus der Verbrennung mit Sauerstoff ersieht man, dass hier das kleine Atomgewicht des Kohlenstoffs supponirt wird. 2 Vol. Sauerstoff verbinden sich mit 1 Vol. Kohlendampf zu Kohlensäure, und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff mit 1 Vol. Wasserstoff zu Wasser. Das Gas enthält also ein Vol. Kohlendampf und 1 Vol. Wasserstoffgas. Nach unsern Atomgewichten und der hypothetischen Dichte des Kohlendampfes muss der Name des Gases *Einfachkohlenwasserstoff* seyn, seine Formel ist $C\,H$, seine Verdichtung von 2 : 1. Dieses entspricht auch dem Vergleiche mit ölbildendem Gase, welches CH_2 ist. F. M.

Digitized by Google

Versuch einer Erklärung des Verhaltens der Salpetersäure zu den oxydirbaren Metallen;

von *A. Mousson.*

Das chemische Verhalten der Salpetersäure zu den oxydirbaren Metallen zeigt manche Eigenthümlichkeiten, die vermuthlich mit dem Grade der Affinität ihrer Elemente zu einander und mit der Eigenschaft dieser Säure in Verbindung stehen, durch Abgabe von mehr oder weniger Sauerstoff leicht auf verschiedene niedrigere Oxydationsstufen überzugehen.

Die auffallenden Wirkungen der Salpetersäure auf das Eisen kommen im Allgemeinen darauf zurück, dass das Eisen sich oft als ein leicht oxydirbares Metall verhält, andere Male hingegen, in Folge scheinbar geringer Abänderungen im Versuche, mit grosser Hartnäckigkeit dem Angriff widersteht.

Die neue Erklärung beruht auf 3 Thatsachen: 1) dass salpetrige Säure und salpetrige Salpetersäure das Eisen nicht angreifen; 2) dass bei der Oxydation des Eisens in concentrirter Salpetersäure bei schwacher Wirkung salpetrige Säure, bei starker Stickstoffoxydgas erzeugt wird; 3) endlich, was durch die Arbeiten Becquerel's und de la Rive's ebenfalls als erwiesen zu betrachten ist, dass jede Oxydation[1]) eine Electricitätsquelle ist, in welcher die positive Electricität nach der Säure, die negative nach dem Metalle hingetrieben wird.

Wie bekannt, *bleibt das Eisen blank in concentrirter Salpetersäure von 1,3 spec. Gew.*, während es in einer

---

[1]) d. h. durch zusammengesetzte, sauerstoffhaltige Körper, aber nicht durch freien Sauerstoff. F. M.

Digitized by Google

Säure von 1,3 mit heftiger Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst wird. Ob jenes Blankbleiben von einer von Anfang, oder erst später eingetretenen Unveränderlichkeit herrührt, prüft man am besten mittelst eines Galvanometers, unter Anwendung eines Platindrahtes, als zweites eintauchendes Metall. Beim Einsenken des Eisens zeigt sich jedesmal, als Beweis einer schwachen Oxydation ein Strom, der vom Eisen durch die Flüssigkeit zum Platin geht, und nach einiger Zeit verschwindet; vermuthlich bildet sich, theils in Folge der Desoxydation der Salpetersäure, die nicht auf die Stufe der Stickoxydgasentwickelung herabsteigt, theils in Folge einer physischen Auswahl, wovon die Capillarerscheinungen gemengter Flüssigkeiten manche Beispiele darbieten, eine Hülle durch Adhäsion festgehaltener, hinlänglich concentrirter salpetriger Salpetersäure, um jeden ferneren Angriff zu hindern. Dieser Ansicht dient zur Unterstützung, dass das unbewaffnete Auge schon im ersten Augenblick eine vom Draht herabsinkende, schwerere Flüssigkeit, das Eisensalz, und später eine adhärirende Schicht von nahe gleicher Farbe, aber verschiedener (geringerer) Brechung als die übrige Flüssigkeit, die salpetrige Salpetersäure, erkennen kann. Nimmt man schwächere Säuren, so stellt sich jener Zustand schwerer und später ein und bei noch grösserer Verdünnung erfolgt die Oxydation mit Stickoxydgasentwickelung, wobei vorzüglich die heftige Bewegung und Mengung der Flüssigkeit das Haupthinderniss gegen die Ansammlung der nöthigen Menge salpetriger Säure wird. Nichts destoweniger leuchtet ein, dass auch Zwischenstufen der Concentration, in der Nähe des Gleichgewichtes zwischen den, den Angriff unterstützenden und unterdrückenden Ursachen, geringfügige Umstände das eine oder andere Verhalten bestimmen können, und dass, je

Digitized by Google

kräftiger diese Umstände sind, desto weiter und auffallender die eine Wirkung in das Gebiet der andern übergreifen kann. Hierhin gehören nun alle Anomalien, und wenn diese Erklärung die richtige ist, so müssen sie sämmtlich auf Bedingungen hinleiten, die im Falle von Passivität eine Anhäufung, im Falle von Activität eine Entziehung der salpetrigen Säure vom Eisen begünstigen.

Nach Durchgehung der vorzüglichsten dieser Wirkungen, nach den Versuchen von Schönbein[1]) und Herschel[2]) kommt der Verfasser zu folgenden Schlussfolgerungen:

1) Dass es zur Erklärung sämmtlicher Erscheinungen der Activität und Passivität des Eisens keiner neuen Hypothese bedarf; 2) dass die Erscheinungen in verschiedenen Metallen, nur dem Grad, nicht dem Wesen nach verschieden sind; 3) dass sie vorzüglich von der Unfähigkeit concentrirter salpetriger Salpetersäure, manche vielleicht alle Metalle anzugreifen, so wie von der doppelten Zersetzungsweise der Salpetersäure abhängen; 4) dass der Eintritt der Passivität stets von einer Oxydation und einem entsprechenden Strome begleitet ist; 5) dass eben dieser Strom, je nachdem er Säure zuführt oder entzieht, dadurch die Entstehung und Ansammlung salpetriger Säure befördert oder hindert, den Wechsel im electrochemischen Verhalten der Metalle gegen Salpetersäure bestimmt.

(Poggendorff's Annalen Bd. XXXIX. S. 330.)

---

[1]) Annal. d. Pharm. XX. S. 173.

[2]) Annal. d. Pharm. X. S. 250.

Digitized by Google

Ueber die Producte der trockenen Destillation des Harzes;

von Pelletier.

(Notiz.)

Es wurden die Producte aus zwei Gasbeleuchtungsanstalten in der Nähe von Paris, die eine des Hrn. Denrée und die andere des Hrn. Mathieu, untersucht. Beide Fabriken werden nach verschiedenem Principe, obgleich zu dem gemeinschaftlichen Zweck, Leuchtgas zu erhalten, betrieben.

Hr. Denrée, in seiner Anstalt zu Belleville, destillirt zuerst das Harz in einer grossen Blase, und verwandelt es dadurch zu gleicher Zeit in pyrogene Substanzen von öliger Natur. Diese Oele werden das zweitemal der Wirkung der Wärme ausgesetzt, allein einer viel stärkern, indem sie durch gusseiserne Cylinder, die mit Coaks gefüllt sind, bei der Rothglühhitze durchgehen müssen. In diesen Cylindern zersetzen sich diese Substanzen in binäre Producte und diejenigen ferneren Producte, welche der vollkommenen Zersetzung entgehen.

Hr. Mathieu wendet in seiner Anstalt eine ganz verschiedene Methode an; das eben geschmolzene Harz fällt direct durch eine eigene Vorrichtung in die kirschroth glühenden, mit Coaks gefüllten Retorten; es erleidet hier eine fast vollkommene Zersetzung, verwandelt sich in Kohlenwasserstoffgas und der Rest von Kohle bleibt in der Retorte. Das Gas geht nun durch einen Waschapparat in den Gasometer hinein. Im erstern setzt es eine ölige Substanz von sehr complicirter Zusammensetzung ab; dieses Oel ist für den Fabrikanten sehr wichtig; er unterwirft es einer zweiten Destillation, und erhält

daraus verschiedene, nicht näher bekannte Stoffe, von vielfacher Anwendung in den Gewerben.

Die chemische Untersuchung und Analyse dieser Flüssigkeit macht den Hauptgegenstand dieser Arbeit aus; später sollen auch die Producte des Hrn. Denrée genauer untersucht werden; der Gang der Operation und das Fractioniren der Producte wurde nach der Temperatur regulirt, die im Innern des Destillirgeräthes beobachtet wurde. Das erste Product, welches Hr. Mathieu mit dem Namen *vive essence* bezeichnet, fängt bei 130° an überzugehen und fährt fort zu destilliren, bis die im Apparate enthaltene Flüssigkeit 160° zeigt. Bei dieser Epoche steht die Destillation gleichsam eine Zeitlang still; die Temperatur steigt rasch bis auf 280° und nun beginnt die Destillation mit erneuerter Stärke. Das nun gewonnene Product ist ein Oel, welches der Fabrikant festes Oel nennt, im Vergleich seines hohen Siedepunktes gegen die flüchtige Essenz. In der Zwischenzeit der beiden Operationen sublimirt sich eine gewisse Menge Naphthalin. Die letztern Portionen der flüchtigen Essenz und die erstern des festen Oels lassen selbst eine gewisse Menge Naphthalin beim Erkalten fallen. Während der Destillation des festen Oels fährt die Temperatur fort bis auf 350° zu steigen; es geht dann eine Substanz mit über, die sich in dem Recipienten festsetzt; sie ist gelb, wird aber in Berührung mit der Luft sehr bald schwarz. Der Fabrikant nennt sie Fett, und sobald sie alle herüber ist, enthält die Retorte nichts mehr als glänzende Kohle.

Nur eines dieser vier Producte, das Naphthalin, ist genau bekannt, und es soll hier nicht weiter berührt werden. Anders ist es mit der flüchtigen Essenz, dem festen Oele und dem Fettstoffe. Die Untersuchung dieser Stoffe

Digitized by Google

ist der Gegenstand einer ausgedehnten, oft sehr langweiligen Arbeit, aus der wir nur das Interessante herausheben.

Die flüchtige Essenz.

Dieselbe ist ein sehr zusammengesetzter Körper; sie besteht aus zwei neuen Kohlenwasserstoffen, welche den Namen *Retinnaphta* und *Retinyl* erhielten.

Die Retinnaphtha ist eine vollkommen klare Flüssigkeit, von leicht piquantem Geschmacke, wie einige Pflanzen aus der Familie der Labiaten. Sie erleidet keine Aenderung am Lichte, welches sie sehr stark bricht. An der Luft verfliegt sie ganz; ihr spec. Gew. ist 0,86. Sie kocht bei 108°C. und erträgt eine Kälte von 24° ohne zu gefrieren. Weder in der Wärme noch Kälte wird die Retinnaphta vom Kalium oder den ätzenden Alkalien zersetzt, selbst kochende concentrirte Schwefelsäure greift sie kaum an. Unterdessen widersteht deren chemische Indifferenz doch nicht der Wirkung des Chlors, Broms und der Salpetersäure; diese Stoffe wirken stark darauf, und bringen mannigfaltige Zersetzungsprodukte hervor.

Das Retinyl.

Es ist eine vollkommene klare und transparente Flüssigkeit von einem spec. Gew. von 0,87 bei 15°; hat einen wenig piquanten Geschmack und aromatischen Geruch, sehr ähnlich der Retinnaphtha, nur etwas schwächer. An der Luft verfliegt es ganz, obgleich langsamer, als die Retinnaphta. Es unterscheidet sich wesentlich durch seinen Siedepunkt, der erst bei 150° eintritt.

Digitized by Google

Die Wirkung des Chlors und der Salpetersäure unterscheidet das Verhalten dieser beiden Stoffe sehr deutlich.

In der Kälte greift das Chlor das Retinyl nicht an; in der Wärme aber, mit Beobachtung gewisser Cautelen, verwandelt es dasselbe in eine dicke, syrupische Masse, ähnlich derjenigen, die aus der gleichen Behandlung der Retinnaphtha hervorgeht, nur besitzt sie nicht den penetranten Rettiggeruch der letzteren. Es wird an dieser Stelle bemerkt, dass man das Naphthalin in viel reichlicheren Mengen aus der Destillation des Harzes, als der Steinkohlen gewinnen könne.

Das feste Oel oder Retinol.

Mit diesem Namen wird das zweite Product der Harzdestillation des Hrn. Mathieu bezeichnet. Dieses Oel ist ein sehr zusammengesetztes Product, denn es enthält ausser dem Retinol (?) noch Retinnaphtha, Retinyl, Kreosot, Naphthalin und eine andere naphthalinartige Substanz.

Die fette Substanz

ist eine der letzten Producte der trocknen Destillation, und enthält als Grundlage einen ganz neuen Stoff, den Pelletier schon vor einiger Zeit der philomathischen Gesellschaft als *Metanaphthalin* vorgezeigt hat. Es ist rein weiss, krystallinisch, perlmutterglänzend, fettig anzufühlen, von keinem Geschmacke und schwachem Geruch, etwas an Wachs erinnernd.

Als Resultate werden folgende Sätze aufgestellt:

1) Im Augenblick, als das Harz in die glühenden Cylinder fällt, bilden sich gasförmige Producte von einigen andern pyrogenen Substanzen begleitet, welche es Hrn. P. gelungen (?) ist mit Hülfe analytischer Operationen zu scheiden.

2) Man bemerkt darunter 3 neue flüssige Kohlenwasserstoffe, die Hr. P. unter den Namen Retinaphta, Retinyl und Retinol der gelehrten Welt anbietet, dann 2 feste Kohlenwasserstoffe, das Naphthalin und Metanaphthalin, welches letztere eine ganz neue Substanz ist.

3) Die Retinnaphtha ist eine sehr leichte Flüssigkeit, deren Analyse nebst Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes ihre Formel zu C_{14} H_{16} gegeben hat; sie ist dadurch einem hypothetischen Kohlenwasserstoff isomer, der in den Benzoylverbindungen eine Rolle spielen soll.

4) Das Retinyl hat die Formel C_{18} H_{24}.

5) Das Retinol hat die Formel C_{32} H_{32}.

6) Das Metanaphthalin ist eine neue Substanz, die aber mit dem Naphthalin vollkommen isomerisch ist, sie ist ausgezeichnet durch ihre Weisse, Glanz, chemische Indifferenz.[1]

---

[1]) Es ist zu wünschen, dass die Lücken der obigen Notiz bald von einer gründlichen Arbeit ausgefüllt werden mögen, weil sonst manche Zweifel über die Einfachheit der beschriebenen Destillationsproducte, und namentlich der Verdacht, dass im Retinyl Eupion enthalten sey, nicht gehoben erscheint. F. M.

Digitized by Google

Ueber Sodafabrikation;

von *F. E. Siemens.*

Die Sodafabrikation soll sich nach den Erfahrungen des Verfass. am vortheilhaftesten mit einer Salmiakfabrik verbinden lassen, indem bei einer solchen, wo Kochsalz und schwefelsaures Ammoniak angewendet werden, mit jedem Pfunde Salmiak fast 1½ Pfund niedergeschlagenes Glaubersalz als Nebenproduct gewonnen werden. Dieses wasserfreie Glaubersalz giebt 3 Pfund krystallisirtes. Das Glaubersalz wird mit dem, als Abfall von der Salmiakfabrikation sich ergebenden Kohlenpulver, mit Kalk, etwas Eisen und Braunstein in einem Raverberirofen geschmolzen und ausgeglüht, wodurch eine Soda entsteht, die an 80 pCt. krystallisirtes kohlensaures Natron ausgiebt.

Diess war zur Zeit noch die beste Methode, die Soda aus dem Glaubersalze, oder vielmehr unmittelbar aus dem Kochsalze zu gewinnen, zumal da das Glaubersalz ohne Krystallwasser in den Raverberirofen gebracht werden kann, indem die Abdampfung einer Glaubersalzlauge von 56 pCt. Wassergehalt, wie das in seinem Krystallwasser schmelzende Salz giebt, sehr umständlich und kostbar ist.

Aus den Mutterlaugen der Salinen lässt sich das Glaubersalz mit Vortheil nur durch Krystallisation bei starkem Froste gewinnen, allein hier ist der Uebelstand gegeben, dass die Laugen in dichten Behältern bis zum Winter aufgesammelt werden müssen, und dass bei etwa eintretendem gelinden Winter die Operation gar nicht statt finden kann. Alle übrigen Methoden, das Glaubersalz aus der Mutterlauge zu gewinnen, würden den Vortheil der ganzen Fabrik aufheben.

Der vom Verfasser gemachte Vorschlag, die Mutterlauge direct zur Bereitung von rohem kohlensaurem Natron anzuwenden, möchte in der Praxis unzulässig seyn.

Der Seifensieder kann keine Soda brauchen, die sehr viel Kochsalz enthält, weil die Seife sich zu früh ausscheidet, und überhaupt die Einwirkung der Stoffe nicht kräftig ist. Ebenso ist dem Glasfabrikanten die grosse Menge fremdartiger Salze, die sich als Glasgalle nothwendig absetzen müssen, sehr hinderlich. Ueberhaupt wird in der Regel diejenige Soda am meisten gesucht und geschätzt, welche, für gleichen relativen Preis, das kohlensaure Natron in der reinsten Gestalt darbietet. Gerade wegen ihrer Reinheit wird z. B. die Soda von Dieuze in Frankreich (Departement der Meurthe) so sehr vorgezogen. Diese Soda, von welcher jetzt 100 Berliner Pfund auf 11 Thlr. (frei ab Cöln) zu stehen kommen, enthält nach Penot's Untersuchung 53 pCt. wasserfreies kohlensaures Natron, 22 pCt. freies Natron und einige andere Natronsalze, so dass sie auf gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure geprüft, einen Gesammtgehalt von $94^1/_2$ pCt. wasserfreien kohlensauren Natrons zeigt.

Die Wohlfeilheit des Glaubersalzes steht auch noch dem Verfahren entgegen, dasselbe aus Kochsalz mit Schwefelsäure im Grossen darzustellen. Ungeachtet die concentrirte Schwefelsäure jetzt zu $1^1/_2$ Sgr. das Pfund geliefert wird, so möchte es einer Sodafabrik dennoch schwer seyn, ihre Rechnung zu finden, wenn das Kochsalz durch Schwefelsäure zersetzt, und ihre Production auf Soda und Salzsäure beschränkt wird. Hier aber, wie bei vielen ähnlichen Gelegenheiten, muss eine umsichtige Combination von Processen das Ihrige thun, und der Fabrikant, welcher für die in grosser Menge erzeugte Salzsäure nicht genug Absatzwege vor sich sieht, muss

Digitized by Google

dahin trachten, diese Säure selbst auf manche Weise nutzbringend zu verarbeiten, wodurch für eine Sodafabrik mehrere sehr angemessene Nebenfabriken hervorgehen. Man kann durch Verkohlung von Knochen und andern thierischen Theilen kohlensaures Ammoniak gewinnen, und dieses durch Salzsäure in Salmiak verwandeln. Die Kohle würde als Farbestoff und Entfärbungsmaterial Absatz finden. Aus den unverkohlten Knochen liesse sich nach d'Arcet's Methode durch Salzsäure der Knorpel abscheiden, und daraus Leim gewinnen. Mit Braunstein erhitzt, lässt sich die Salzsäure zu Chlorkalk und javellischer Lauge zu Gute machen. Den schlagendsten Beweis für die Möglichkeit, unter günstigen Umständen das Glaubersalz mit Vortheil aus Kochsalz und Schwefelsäure zu gewinnen, giebt das vor Augen liegende Beispiel der französischen Fabriken.

*

(Mittheilung d. Hannöv. Gew.-Ver.)

Ueber die Fabrikation der knallsauren Salze, und die Mittel, sie möglichst unschädlich zu machen;

von *Chevallier*.

In den französischen Fabriken wird die Bereitung des Knallquecksilbers in der folgenden Art betrieben:

In einem grossen Ballon von weissem Glase bringt man $1^1/_2$ Pfund Quecksilber und 18 Pfund reine Salpe-

tersäure von 36°, befördert die Auflösung durch gelindes Erwärmen, und setzt dann allmählig 8—10 Litres Alkohol zu. Die Einwirkung beginnt auf der Stelle, oder nach gelinder Erwärmung; man überlässt alsdann die Masse sich selbst, bis alle Entwickelung von salpetrigsauren, Salpeteräther- und Aldehyddämpfen aufgehört hat, lässt völlig erkalten, vertheilt die Masse in Schalen, worin sich das Fulminat absetzt. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen, das Knallpulver in leinene Filter auf gläserne Trichter gebracht, abtropfen gelassen und mit etwas destillirtem Wasser nachgewaschen, und trocknen gelassen. (In einigen deutschen Fabriken wird das feuchte Präparat in der Art ausgepresst, dass es in einem Beutel geschlagen, auf ein Brett gelegt, dann mit einem langen Brette bedeckt wird, auf dessen Enden zwei Männer sich schaukelnd bewegen, bis die grösste Menge Flüssigkeit ausgequetscht ist.)

Zur Anwendung des Fulminats als Zündkraut wird es vorher noch mit einer andern Substanz versetzt; einige Fabriken nehmen $^1/_3$ Salpeter, andere ein Gemenge von Salpeter und Schwefel. Die Mengung geschieht mittelst hölzerner Reiber oder Walzen auf einer Tafel. Das Gemenge wird gekörnt, während es noch feucht ist; dann mit dem von der trocknen Masse abfallenden Staube etwas trockner gemacht, was in steingutnen Schalen geschieht. Die gekörnte Masse wird auf Papierdeckeln zum Austrocknen aufgestellt. Nach dem Trocknen siebt man den Staub von den Körnern ab, und bewahrt letztere in ledernen oder pappenen Flaschen auf, woraus sie zur Vertheilung in die Zündhütchen in kleinere Pappgefässe vertheilt werden.

Dieser Fabrikationszweig ist wegen der beim Auflösen sich reichlich entwickelnden Dämpfe, und der fortwäh-

Digitized by Google

renden Lebensgefahr, worin man durch die kleinste Unachtsamkeit, zuweilen sogar unverschuldet kommen kann, sowohl für die Arbeiter als die Nachbarschaft höchst unangenehm. In Frankreich, wo alle Fabriken unter sanitätspolizeilicher Controlle stehen, hat man desshalb auch die Zündhütchen und Knallpulverfabriken in die gefährlichste Klasse rangirt, welche in gehöriger Entfernung von bewohnten Orten angelegt, und nur mit über 18 Jahre alten Arbeitern betrieben werden dürfen. Die besonderen Sicherungsmaassregeln, welche zur Vermeidung von Explosionen gegeben worden sind, bestehen in Folgendem: Die verschiedenen Arbeiten werden in getrennten Lokalen ausgeführt, und besonders muss die eigentliche Fabrik gehörig von dem Magazine entfernt seyn. Die Lokale werden aus Holz und Gyps dargestellt, der Fussboden der Werkstätten ist mit Bleiplatten bedeckt; die Glasfenster sind mit Kreidebrei beschmiert, um lokale Strahlensammlung durch Glasnieren zu vermeiden; Alles Feuer und künstliche Licht ist verbannt, die Heizung geschieht demnach aus einiger Ferne durch geleitete Wasserdämpfe; die Trockenstellen sind aus weichem Holze gefertigt, das oberste Brett wird aber nicht gebraucht, sondern bleibt leer, für den möglichen Zufall, dass etwas Gyps oder Mörtel von der Decke herabfiele. Das oberste Fach muss ohne Hülfe einer Leiter oder eines Schemels erreicht werden können.

Nur die Arbeiter und Werkführer haben Zutritt in dem Lokale; alle Berührungen des Knallpulvers geschehen durch weiche organische Körper, so vertreten Haarsiebe die Metallsiebe, hölzerne Keulen die steinernen. Aller Kehricht, Abfall, abgenommene Filter werden mit Salzsäure übergossen, um das knallsaure Salz zu zerstören, oder sie werden sogleich in einen Bach geworfen. In der

Digitized by Google

Füllstube wird nur immer $^1/_{10}$ des Bedarfs für einen Tag vorräthig hingestellt, und diess auf einer über einem Wasserfasse liegenden Pappe aufgestellt.

Um der Belästigung der Dämpfe zu entgehen, wird der Kopf des Ballons durch einen passenden Vorstoss mit 3 bis 4 Woulfe'schen Flaschen in Verbindung gestellt, welche in kaltem Wasser stehen, und worin sich das meiste verdichtet, so dass aus der letzten Flasche nur sehr wenig Salpeteräther und Aldehyddampf entweicht. Bei dieser Einrichtung können die Arbeiter unausgesetzt arbeiten, was früher wegen Affection der Lungen und des Magens nicht geschehen konnte. Selbst der Gebrauch der Milch konnte eingestellt werden.

Die Nebenproducte des Knallpulvers sind nur die Mutterlaugen mit wenig Quecksilbergehalt, aus welchen durch Destillation mit Alkali eine Flüssigkeit gewonnen wird, die nach Salpeteräther riecht und zur Firnissfabrikation angewendet wird.

(Journ. des Connaiss. usuelles. März. 1836.)

Darstellung des Cyaneisenkaliums im Grossen.

Es liegen zwei neue Abhandlungen vor, über die Darstellung des Blutlaugensalzes im grossen technischen Maasstabe. Eine von J. G. Gentele, technischem Chemiker in Hall, mitgetheilt in Dingler's pol. Journ. Bd. 61. S. 289, die andere von Höfflmayr und Prückner, nach einer ohnlängst erschienenen kleinen Schrift der-

Digitized by Google

selben, über benannten Gegenstand. Der Hauptsache nach stimmen beide ziemlich überein, jedoch ist es jedem bekannt, von welchem grossen Einflusse auch die kleinsten Abänderungen oft in technischen Operationen sind.

Als Stickstoff liefernde Substanz werden allgemein knochenfreie thierische Stoffe, wie Horn-, Klauen-, Leder- und Hautabfälle angewendet. Man kann dieselben im trocknen und im calcinirten Zustande anwenden. Es ist jedoch vortheilhafter, das Glühen dieser Stoffe zu Kohle von dem eigentlichen Calciniren des Salzes zu trennen, weil die durch Gasbildung und Verdampfung herrührende Kälte leicht die geschmolzene Potasche zum Erstarren bringen kann, wodurch alsdann an Zeit das verloren würde, was am Feuer erübrigt wäre.

In einem bis zur Rothglühhitze gebrachten eisernen Schmelzgefässe, welches gewöhnlich ein birnförmiger Kessel (eine sogenannte Muffel) oder eine Schale ist, bringt man 75 Pfd. reine Potasche zum Fluss, wozu gewöhnlich $1^1/_2$ Stunden erforderlich sind. Nachdem die Potasche in Fluss gekommen ist, giebt man noch $1^1/_2$ Stunden gute Flammhitze, um ihre Temperatur so zu erhöhen, dass sie durch die einzutragende thierische Kohle nicht zum Erstarren abgekühlt werden kann. In die schmelzende Potasche trägt man nun 65 Pfd. thierische Kohle ein, die vorher mit 2 Pfd. Eisenfeile gemengt wurde. Dieses Gemenge [1]) muss auf dem mit Steinplatten belegten Boden vor dem

---

[1]) Von den Verhältnissen, welche man in den Fabriken anwendet, erwähnen wir noch folgende:

Potasche.	Thierkohle.	Eisenfeile oder Hammerschlag.
100	80	4
90	100	4
75	65	2

(Annal. der Pharm. XXIII. Bds. 2. Heft.)

Schmelzofen bereit liegen. Nachdem die Schmelzung der Potasche $1^1/_2$ Stunde gedauert hat, wirft man eine oder zwei Schaufeln[1]) voll von der thierischen Kohle hinein und rührt sie mit dem in der Potasche gebliebenen eisernen Hacken so schnell als möglich hinunter. Es entsteht durch diesen Eintrag sogleich ein von Geräusch begleitetes Aufbrausen der Schmelzmasse, welches oft so stark wird, dass sie aus dem Kessel heraustreten würde, wenn man nicht sogleich nach dem Umrühren noch eine oder zwei Schaufeln Kohle eintragen und unterrühren würde, indem dadurch die Masse erkaltet und die Blasen aufgebrochen werden; nach einigen Secunden tritt derselbe Erfolg ein und muss durch einen neuen Eintrag eben so wieder beseitigt werden. So verwendet man gewöhnlich die Hälfte der einzutragenden Masse schnell, worauf ein weiterer Eintrag keine auffallende Wirkung mehr äussert. Bis hieher ist von Seiten des Arbeiters eine besondere Aufmerksamkeit nöthig, um so zu rühren, dass möglichst wenig von der gepulverten thierischen Kohle weder durch den Zug des Feuers, noch durch die explosionsartige Gasentwicklung (bei dessen Entzündung oft eine 6 bis 7 Fuss hohe Flamme aus der Masse hervorbricht) hinweggeführt wird. Die Gasentwicklung lässt dann nach, so dass bald nur noch kleine Flammen bemerklich sind; wenn das Aufschäumen ganz aufgehört hat, feuert man wieder beiläufig $^3/_4$ Stunden stärker, um die Masse in guten Fluss zu bringen, worauf in Zwischenräumen von beiläufig $^1/_2$ Stunde die noch übrige Kohle auf zwei Mal eingetragen und so gut als möglich untergerührt wird. Dadurch entsteht keine neue Veränderung, ausser dass die unter Re-

---

[1]) Eine solche Schaufel fasst gewöhnlich 8 Pfd. Kohle.

Digitized by Google

verberirfeuer stehende Masse etwas unruhig wird, Gasflämmchen entwickelt, aber nur dicklich schmilzt; sie entwickelt bisweilen, besonders gegen das Ende, weisse Dämpfe, die aus verflüchtigtem Kalium bestehen und sich an ein darüber gehaltenes Eisen als Kali anlegen.

Das Eintragen der Masse erfordert auf diese Art drei Stunden Zeit und die ganze Operation sechs Stunden, nach deren Verlauf die Masse zum Erkalten in eiserne Gefässe ausgeschöpft, der Ofen aber sogleich zu einer neuen Operation mit Potasche beschickt wird. Aus dem oben angegebenen Quantum der Schmelzmaterialien erhält man bei dieser Behandlung 95 — 98 Pfd. Schmelze, die gewöhnlich 18 — 22 Pfd. eisenblausaures Kali liefert.

Die Anwendung von gewöhnlicher Kohle oder Russ und Salmiak oder Salpeter, um den Stickstoff herzugeben, ist zu theuer, und bringt auch in einem Falle eine Zerstörung von kohlensaurem Kali durch Bildung von Chlorkalium mit sich.

Das Glühen geschieht gewöhnlich in Muffeln oder Pfannen, die aus sehr dickem Gusseisen bestehen, indem sie dem Abbrande sehr unterworfen sind. Sie sind so eingerichtet, dass sie an drei verschiedenen Stellen durchbrennen können, ehe sie vollkommen unbrauchbar sind.

Vortheilhafter als die Muffel soll nach H ö f f l m a y r und P r ü c k n e r die Reverberirpfanne seyn, welche mit demselben Brennmaterial und Tagelohn in derselben Zeit 5mal so viel Material verarbeitet, und zwar bei richtiger Behandlung eben so gut und besser. Dieselbe besteht aus 4 bis 5 Zoll dickem Gusseisen, ist länglich viereckig, 5 Fuss lang, $3\frac{1}{2}$ Fuss breit, und an der Seite mit einer $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll hohen Leiste versehen. Vom Rande nach der Mitte vertieft sie sich um 4 bis 6 Zolle. Um sie vor dem Springen zu hüten, werden einige Stücke

11 *

von gutem zähen Stabeisen mit eingegossen. Die Pfanne wird in einem den Flammöfen ähnlichen Ofen eingemauert, so dass die Flamme hinter ihr hin, — dicht über ihr wieder vor — und dann zur Esse hinziehen kann; doch ist es gut, den Ofen so einzurichten, dass man die Flamme auch gleich, nachdem sie unten weggegangen ist, hinausziehen lassen kann. Diess ist während der Arbeit von Nutzen. Eine andere Pfanne, die Calcinirpfanne, zu demselben Zwecke bestimmt, hat eine ähnliche Einrichtung; sie hat einen dünneren Boden an Eisen, und wird von der Flamme von unten geheizt. Eiserne Glühtöpfe werden jetzt nur noch bei kleinen Anstalten gebraucht.

Nach dem Glühen, welches wir oben beschrieben haben, nimmt man die in den eisernen Schalen erkaltete Masse heraus, zerschlägt sie mit einem Hammer in höchstens faustgrosse Stücke, füllt damit einen eisernen Kessel zu $^1/_4$ bis $^1/_3$ an, und giesst bis an den Rand Wasser darauf; man giebt nun gelindes Feuer, und bewirkt unter Umrühren die Auflösung. Zeigt die Lauge 18° B. (=1,14 Sp. G.), so lässt man sie ruhig absetzen, zieht klar ab, bringt neues Wasser auf den Rückstand, und macht, wenn auch die zweite, gewöhnlich nicht so concentrirte Lauge abgezogen ist, einen dritten Aufguss, wobei man aber unter öfterm Umrühren bis zum Sieden, oder so lange erhitzt, bis keine unvertheilte salzige Körner mehr vorhanden sind.

Sämmtliche abgesetzte und klar abgegossene Laugen vereinigt man; den Rückstand wäscht man in einem besondern Fasse noch mit Wasser aus und benutzt die Waschwässer künftig als Auflösungsmittel, die ausgewaschene Kohle sammelt man und kann sie mit Zusatz von weniger Potasche oder noch vortheilhafter auf die Art zu einer zweiten Blutlaugensalzbereitung verwenden,

dass man sie mit Blutserum anfeuchtet, trocknet und dann zu gleichen Theilen mit Potasche (unter Zusatz thierischen Oels und salpetersauren Eisenoxyduls beim Glühen) verarbeitet. Uebrigens ist die ausgelaugte Blut- und Hornkohle als Filtrirmittel brauchbar, die Lederkohle als Düngemittel. Andere bewirken die Auflösung in Kufen (aber mit weniger Vortheil), indem sie entweder die erkalteten und zerstossenen Schmelzkuchen in Kufen mit kaltem oder lauem Wasser mehrere Tage digeriren, die helle Auflösung abziehen, den Rückstand im Kessel mit Wasser auskochen, oder, indem sie eine mit Wasser gefüllte Kufe mit einem Deckel von Eisenblech bedecken, der in der Mitte ein 8 — 10″ weites Loch hat, und durch dieses Loch allmählig die glühend ausgeschöpfte Masse eintragen; ist eine ganze Schmelze beisammen, so nimmt man den Deckel weg, rührt die stark erhitzte Masse gut um, lässt absetzen, zieht klar ab, kocht den Rückstand im Kessel aus. Wegen der nöthigen Vorsicht ist das letztere Verfahren sehr aufenthaltlich und die Ammoniakentwickelung dabei zeigt, dass die Zersetzung stärker ist, als beim Auflösen in Kesseln.

Es folgt nun das Krystallisiren. Die in den Klärfässern gesammelten Auflösungen setzen dort noch mehr Schlamm ab. Man zieht sie nach einiger Zeit durch den Hahn klar ab, dampft sie im Siedekessel bei höchstens 76° R (wie im Sieden) auf 31° Baumé oder 36° Beck (= 1,27 Sp. G.) ein, und stellt sie in Krystallisationsgefässen hin. Nach einigen Tagen giesst man die Mutterlauge von den angeschossenen Krystallen ab, dampft sie weiter bis 48° Baumé (56° Beck = 1,49 Sp. G.) ein und lässt sie unter öfterem Umrühren krystallisiren, worauf man die Mutterlauge abgiesst. Sämmtliche Krystalle bringt man auf Filtrirtücher und lässt sie abtropfen. Die Mutterlauge dampft man ein und

verwendet den Rückstand bei künftigen Arbeiten mit Vortheil als Potasche. — Andere dampfen die helle Lauge bei 70° R. bis 56° Baumé (= 1,62 Sp. G.) ein, schöpfen sie in einen Kessel aus und lassen unter Umrühren erkalten, wobei sich der grösste Theil des Blutlaugensalzes in Körnern ausscheidet. Die erstere Methode giebt ein etwas reineres und schöner krystallisirtes Product, ist aber etwas langsamer. Das Product der ersten Krystallisation wird nun wieder in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung bei 80° R. im Sommer höchstens 30° Baumé, im Winter höchstens 28° B. zeigt; die siedendheisse Lösung wird in ein Klärfass gebracht und durch Tücher und Strohmatten die Abkühlung möglichst verzögert. Dabei setzt sich Kohle und schwefelsaures Kali ab; nach 2 — 6 St. zieht man klar ab, und lässt die noch warme klare Lösung krystallisiren; die Mutterlaugen dampft man so oft ein und lässt sie wieder krystallisiren, als sie noch gute Krystalle liefern, dann verwendet man sie mit zur ersten Krystallisation. Sollten sich schon im Klärfasse Blutlaugensalzkrystalle zeigen, so werden diese abgesondert und bei der nächsten Auflösung wieder verwendet. — Das Product der zweiten Krystallisation wird schnell abgewaschen und getrocknet und stellt dann das käufliche Salz vor. — Waschwasser und abgesetzter Schlamm werden bei der ersten Auflösung wieder zugegeben. — Um bei diesen letztern Arbeiten einer Zersetzung möglichst vorzubeugen, lasse man erstens die Auflösungswärme nicht über 70° R. steigen, und setze zweitens der erwärmten Lauge so viel essigsaures und salpetersaures Eisenoxydul zu, bis der Ammoniakgeruch sich vermindert, worauf man weiter bis zum gehörigen Grade abdampft; auch alle Reste von Berlinerblau im fein zerriebenen Zustande sind anwendbar. Der Verf. erklärt diess richtig so, dass die

Digitized by Google

Zersetzung eigentlich von der Einwirkung des warmen Wassers auf das vorhandene Cyankalium herrühre, welches man daher durch Darbietung eines Eisenoxydulsalzes in Cyaneisen-Cyankalium verwandeln müsse, dessen Gewinnung ja ohnehin der Zweck der Arbeit ist. — Dass durch Anwendung grosser Massen von Auflösung, durch Hineinthun von Blutlaugensalzkrystallen u. s. w. die Bildung schöner Krystalle befördert wird, ist bekannt.

Dass das im Grossen dargestellte Blutlaugensalz nicht chemisch rein ist, versteht sich. Die Verunreinigung besteht namentlich in schwefelsaurem und kohlensaurem Kali. Indessen wird auch absichtlich das Blutlaugensalz mit schwefelsaurem Kali (bis zu $^3/_4$) verfälscht, und zwar so, dass man schwefelsaures Kali anschiessen und sich nachher in der Blutlauge überziehen lässt. Man erkennt die Anwesenheit des schwefelsauren Kali dadurch, dass die Auflösung des Salzes durch essigsauren Baryt weiss gefällt wird; das kohlensaure Kali durch die alkalische Reaction der Auflösung. Um nun den Gehalt an reinem Salze zu erkennen, versetzt man die Lösung mit reiner Essigsäure in kleinem Ueberschuss, fällt darauf die Schwefelsäure durch vorsichtig zugesetzten essigsauren Baryt (so dass kein Barytüberschuss entsteht); man hat nun neben dem reinen Blutlaugensalze nur noch essigsaures Kali. Man dampft zur Hälfte ab, setzt die vierfache Gewichtsmenge Alkohol von 85 — 90 pCt. zu, schüttelt um und lässt ruhig stehen. Das reine Kaliumeisencyanür fällt als weisses Pulver nieder. — Man kann bei der Bereitung des käuflichen Blutlaugensalzes im Grossen sehr gut auch nebenbei chemisch reines darstellen. Man löst das krystallisirte Blutlaugensalz in möglichst wenig heissem Wasser, lässt durch langsames Abkühlen das überschüssige Salz nebst einem grossen Theile der anwesenden

fremden Salze herauskrystallisiren, giesst die Lauge ab, fällt sie durch Weingeist, filtrirt das Salz ab, wäscht es mit Weingeist aus, löst es wieder in Wasser, dampft ab und stellt zur Krystallisation hin. Das reine Kaliumeisencyanür mit seinen bekannten Eigenschaften schiesst an. Den Weingeist gewinnt man durch Destillation wieder; die Krystalle von der ersten Krystallisation kommen zum gewöhnlichen Blutlaugensalze.

Talgäther, mit gemeinem Aether und Holzäther.

(Vorläufige Notiz.)

Lassaigne, Professor der Chemie zu Alfort theilte am 10. July 1837 der Academie zu Paris die Resultate seiner Versuche über die beiden Aether der Talgsäure mit Weingeist und Holzgeist mit. Nach diesen verwandelt sich die Talgsäure, wenn man sie mit Alkohol kocht, in den *Talgäther*. Derselbe ist bei der gewöhnlichen Temperatur fast weiss, halb durchscheinend, wie gebleichtes Wachs, leichter als Wasser und ohne Wirkung auf Reactionspapiere. Die Wärme der Hand reicht hin ihn zu schmelzen, welches bei 27° C. geschieht. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, und zwar in der Wärme mehr als in der Kälte. Durch Abkühlen setzt er weisse seidenartige Nadeln ab, in solcher Menge, dass die weiche Masse zu einer halbdurchsichtigen Gelee gesteht. Dieser Aether nähert sich dem Oxaläther, Cam-

phoräther und andern ähnlichen Verbindungen, die in neuerer Zeit mit solcher Vorliebe von den jungen französischen Chemikern ausgebeutet werden.

Das andere Product ist der *Talgholzäther*, wenn man die Verbindung mit dem gemeinen Aether geradezu Talgäther nennen will.

Man erhält ihn, wenn man 10 Theile Methylenbihydrat (Holzgeist), 10 Th. concentrirte Schwefelsäure und 5 Th. Talgsäure zusammen zum Kochen erhitzt. Er ist ebenfalls fest, und wird zwischen den Fingern weich.

Nähere Details dürften wir bald erwarten.

Ueber den Rohrzucker und eine neue Säure, aus der Einwirkung der Alkalien auf den Stärkezucker;

von *E. Peligot.*

(*Vorläufige Notiz aus dem Journal des Debats.*)

Man weiss, dass es zwei genau getrennte Zuckerarten giebt: den Rohrzucker, aus dem Zuckerrohr, der Zuckerrübe und dem Ahornbaume gewonnen, und den Stärkezucker, enthalten in den Trauben, im Harne Diabetischer, im Honig; entstehend aus der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Stärkemehl, Holzfaser, Milchzucker u. drgl. Man weiss ferner, dass der Rohrzucker sich durch verschiedene Einflüsse, namentlich durch verdünnte Säuren (Malaguti) in Stärkezucker verwandelt.

Digitized by

Unter den Differenzen dieser beiden verschiedenen Stoffe ist eine der hervortretendsten ihr Verhalten zu alkalischen Basen.

Der gemeine Zucker, in Berührung mit Kali, Kalk und Baryt, verbindet sich direct mit ihnen, indem er gegen dieselben die Rolle einer Säure spielt. Kocht man eine Auflösung von Zucker mit Baryt, so erhält man, wie Hr. Peligot gezeigt hat, unmittelbar eine krystallinische Verbindung der beiden Stoffe. Die Analyse des Barytsaccharates und anderer ähnlicher Verbindungen zeigt unmittelbar, dass der Zucker ohne alle Veränderung in diese Salze eingeht, denn durch verdünnte Säuren kann man ihn mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften wieder herstellen.

Ganz anders verhält es sich mit dem Stärkezucker: die Basen verändern seine Natur. Wenn man aufgelösten Stärkezucker mit Baryt oder Kalk selbst in der Kälte in Berührung bringt, so verlieren die Basen nach einiger Zeit ihre alkalische Reaction, und sind mit einer sehr kräftigen Säure gesättigt [1]), die aus der unmittelbaren Berührung hervorgeht. Die entstandene Verbindung ist vollkommen neutral. Man kann dieselbe noch leichter erhalten, wenn man trocknen Stärkezucker mit krystallisirtem Barythydrat bei 100° C. zusammenschmilzt. Kaum findet die Berührung statt, so äussert sich eine lebhafte Reaction, die Masse schwillt auf, die Temperatur steigt, und in wenigen Augenblicken ist die Verwandlung in die neue Säure vor sich gegangen. Man löst das Barytsalz in Wasser auf, fällt die Säure mit basisch essigsaurem Bleioxyd, um einen bei dieser Reaction entstehenden Farbstoff abzuscheiden, bei dessen Bildung der Zutritt

1) Ist vollkommen richtig. F. M.

der Luft thätig zu seyn scheint. Der Niederschlag ist farblos und enthält die Säure als basisches Bleisalz. Man scheidet sie daraus nach den bekannten Methoden. Unabhängig von dieser Säure entsteht ein anderer nicht flüchtiger Stoff, der die Eigenschaft besitzt, in der Kälte Silber- und Quecksilbersalze zu reduciren.

Die so leichte Bildung einer Säure bei der blossen Berührung des Stärkezuckers mit dem Kalke zeigt, wie nothwendig es ist, bei der Klärung des Rübensaftes nicht zu vielen Kalk anzuwenden; denn wenn auch der Kalk nicht zerstörend auf den Rohrzucker wirkt, so geschieht diess doch mit dem Stärkezucker, der sich so leicht durch Hitze, Gährung und Säuren aus ersterem bildet. Man hat demnach die doppelte Klippe zu vermeiden, und gleichmässig die Gegenwart der Säuren zu fürchten, die den Zucker verändern, und die der Basen, die den veränderten Zucker zersetzen und wegschaffen.

Man sieht aus den Versuchen des Hrn. Peligot, in welcher Art sich die Melasse bildet, oder richtiger, in welcher Art sie immer schlechter wird. Der Rübenzucker verwandelt sich so sehr leicht durch Gährung und die Säuren der Pflanze in Stärkezucker.

Ginge die Wirkung nicht weiter, so würde die Melasse sehr zur Darstellung von Weingeist geeignet seyn, zu welchem Zwecke sie auch im Handel benutzt wird; allein der Kalk, dessen man sich zum Klären bedient, wirkt auf den Stärkezucker, und verwandelt ihn in eine Säure, die später von Hrn. Peligot genauer beschrieben werden und deren Zusammensetzung er ermitteln wird. Es findet sich demnach der Stärkezucker in der Melasse grösstentheils zerstört.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte. Pharmacognosie.

Ueber die Abkunft und Zusammensetzung des Gummigutts (Cambogiums), nebst einer Untersuchung verschiedener analoger, fester Pflanzensäfte;

von *Robert Christison*,

M. Dr. Professor der Materia medica an der Universität zu Edinburg.

Das Gummigutt, sowohl eins unserer wichtigsten Pigmente, als eine der werthvolleren Droguen, scheint in Europa nicht viel länger denn seit zwei Jahrhunderten bekannt geworden zu seyn. Oeffentlich wurde desselben zuerst Erwähnung gethan von Clusius, oder de l'Ecluse, früher Vorsteher des botanischen Gartens in Wien, später Professor an der Universität zu Leyden. Er gedenkt dessen kurz bei Gelegenheit verschiedener Harze und trockner Säfte, welche ihm der holländische Admiral van Neck 1603 aus China mitgebracht hatte, und beschreibt es unter seinem orientalischen Namen Ghitaiemsu als einen festen Pflanzensaft von grosser Reinheit, und lohartiger Farbe, welcher dem Speichel eine gelbe Farbe ertheilt. Er fügt hinzu, dass es im Orient benutzt werde, um wassersüchtige Anschwellungen zu entleeren, in welchem Falle es ohne irgend Beschwerlichkeiten zu erregen, die besten Dienste leiste [1]). Obgleich

[1]) Caroli Clusii Exoticorum, Lib. IV. cap. 8. pag. 82. Antwerp. 1605.

diese Substanz nun bald in der Malerkunst eine alltägliche Anwendung fand, so wurde es in der practischen Medicin unvergleichbar lange vernachlässigt. Es erhielt nämlich erst nach Beginn des folgenden Jahrhunderts eine Stelle in den europäischen Pharmacopöen, und war durch seine giftigen Wirkungen bei grössern Gaben so verdächtigt, dass es noch in der Mitte jenes Jahrhunderts, wie Murray in Göttingen anführt, hauptsächlich nur von den Händen solcher Aerzte gereicht wurde, die sich nicht scheuten, für Experimentatoren in der Heilkunde zu gelten [1]). Heutzutage ist man jedoch mit seinen Eigenschaften vertraut, und obgleich es fortwährend noch mit Recht als ein heftig reizendes Gift betrachtet wird, so räumt man doch allgemein ein, dass es auf gehörige Weise angewendet, eins der heilsamsten und wirksamsten Purganzen ist.

Lange Zeit war die Abstammung des Gummiguttes für die Pharmacologen und medicinischen Botaniker ein Gegenstand des Zweifels und Streites, und selbst heutzutage sind die von den meisten neueren Autoren gegebenen Meinungen und Nachrichten keineswegs befriedigend. Um dieser Frage vollkommen Genüge leisten zu können, muss man sich erstlich genau über den Gegenstand verständigen, welchem man den Namen des Gummigutts beilegt, und dann über den Weg, auf welchem dasselbe erhalten worden ist.

Man kennt nun in der That eine beträchtliche Anzahl von Gummiguttsorten im Handel, die sowohl ihrem Aeussern als auch ihren Eigenschaften, und ihrem Ursprungsorte nach mehr oder weniger von einander unterschieden sind.

---

[1]) Commentationes Göttingenses, IX, 171; 1788.

Die bedeutendsten und feinsten Sorten werden insgemein als aus dem Königreich Siam kommend angenommen, und werden aus China über Singapore nach England ausgeführt. Unter diesen unterscheidet der Grosshändler in Materialwaaren dem Namen nach wenigstens zwei — in der Regel aber drei Sorten — *Röhren-Gummigutt*, *Kuchen- oder Klumpen-Gummigutt*, und *gemeines Gummigutt*. Das Röhren-Gummigutt, welches ein- und für jedesmal das feinste ist, wurde innerhalb der letzten acht Jahre auf dem Markte zu London zu Preisen verkauft, die zwischen zwei Schillingen und zehn Pence bis fünf Schilling [1]) aufs Pfund wechselten, die Abgaben nicht gerechnet [2]). Das Gummigutt in Kuchen oder Klumpen kommt dem vorhergehenden an Güte zuweilen sehr nahe, steht jedoch im Allgemeinen etwas nach, und ist desshalb um wenigstens drei Pence aufs Pfund wohlfeiler. Beide Sorten kommen zuweilen in denselben Verpackungen, mitunter jedoch auch unvermischt vor, während die Kisten andrerseits auch häufig nicht allein Röhren- und Kuchen-Gummigutt, sondern gleichzeitig auch noch mehr oder weniger eine bedeutend schlechtere Sorte enthalten, deren Gegenwart auf den Preis einen bedeutenden Einfluss hat. Sehr oft findet es sich auch, dass diese schlechtere Sorte, von der wahrscheinlich mehrere Sorten durch die rohe Nomenclatur des englischen Drouguen-Marktes unter dem Namen des *gemeinen Gummiguttes* zusammengeworfen, und von der wir alsbald sehen werden, dass sie nichts anders als ein *Kuchen-Gummigutt* von geringerer Güte ist, den ganzen Inhalt eines Packes ausmacht. In diesem rohen Zustande ist es für die Zwecke des Malers ganz

---

[1]) 1 Schilling nahezu gleich 36 Kreuzer oder 10 Silbergroschen preuss., 1 Penny (im Plural Pence) = 1 Silbergroschen.

[2]) Martin's History of the British Colonies, I. 224. Table.

untauglich und ebenso zur Anwendung in der Heilkunde nicht zuzulassen; es trägt demnach auf dem Markte einen so verächtlichen Stempel, dass es kaum zu zehn Pence das Pfund verkauft wird, wenn andere Sorten drei- und viermal so hoch gewerthet werden. Für diese Nachrichten bin ich dem Hrn. Stead, einem vielseitig erfahrenen Grosshändler in Droguen zu London verpflichtet.

Die meisten Pharmacologen und medicinischen Botaniker haben auch Ceylon als eine andere Handelsquelle des Gummigutts angeführt, jedoch gewöhnlich mit der Anmerkung, dass diese Sorte sehr verschiedener Art sey. Gewiss ist, dass die Insel Ceylon eine Art Gummigutt hervorbringt; und dass sie diese Drogue von der vorzüglichsten Güte entweder liefert, oder doch bei gehöriger Sorgfalt liefern kann, soll, wie ich hoffe, im Verlauf dieser Schrift gezeigt werden.

Die Angabe jedoch, wonach Ceylonisches Gummigutt ein Handelsartikel zwischen Europa und dieser Insel wäre, ist meiner Ueberzeugung nach ein vollkommenes Missverständniss. Gummigutt, welches die äusseren Merkmale des in meinen Händen befindlichen Ceylonischen Musterstückes besässe, ist in den Gewölben unseres Landes niemals anzutreffen, und mit Beziehung auf die Authorität des schon erwähnten Herrn unterrichtete ich mich durch die sorgfältigen, von ihm bei den erfahrendsten Droguen-Mäklern und Handelsleuten in London angestellten Nachfragen, dass keine Schiffsversendungen von Gummigutt jemals von diesem Lande nach England gemacht würden, und dass Alles, was davon zu uns eingeführt wird über Singapore aus China kommt. Ausserdem habe ich unterdessen noch aus einem von Oberst Walker aus Colombo im October 1835 an mich gerichteten Briefe erfahren, dass Gummigutt nicht auf den

Digitized by

Ausfuhrlisten des Zollhauses dieses Hafens vorkommt, was jedenfalls statt finden müsste, wenn jemals eine Sendung davon nach England gegangen wäre. Das Ceylonische Gummigutt ist folglich eine in Europa ganz seltene Waare, und bloss in den Sammlungen von Seltenheiten anzutreffen. Mit Ausnahme der von mir untersuchten Stücke war ich in der That nicht im Stande, dasselbe einer der Sammlungen dieses Landes wieder anzutreffen [1]).

Zu diesen, die Handelsquellen des Gummigutts betreffenden Thatsachen will ich noch eine hinzufügen, die wenigstens meines Wissens den Pharmacologen nicht bekannt ist, und die in Bezug auf eine von mir aus der chemischen Analyse abgeleiteten Meinung nicht unwichtig ist. Sie betrifft nämlich den Umstand, dass eine Sorte dieser Waare ihrem Aeussern nach dem Gummigutt von Ceylon sehr ähnlich ist, auch auf der Insel Borneo erzeugt wird. Diese wird in den Städten Mampára und Pontianah auf Borneo erhalten, und von da durch malayische Küstenfahrer nach Singapore gebracht, hier von den Chinesen aufgekauft und gereinigt, um für den europäischen Markt geschickt gemacht zu werden. Diese Nachricht verdanke ich einem unterrichteten Zögling unserer Universität, Herrn James B. Allan, der vor einigen Jahren diesen Handelsartikel in Singapore auf dem Wege nach den Händen der Chinesen antraf.

Betrachtet man nun einerseits die grosse Verschiedenheit, welche in den Handelssorten und dem Ursprung

---

[1]) Zur Vervollständigung der Handelsgeschichte dieses Artikels mag es passend seyn, hier noch anzuführen, dass nach einer Mittheilung von Seiten des Sir Whitelaw Ainslie, die ihm von einem in Madras eingebornen Sachkundigen gemacht wurde, dass Ceylon-Gummigutt nur ein Handelsartikel in den Bazars der Küste von Koromandel ist.

des Gummigutts herrscht, und andererseits die Unzugänglichkeit der Gegenden, aus welchen wir einige derselben erhalten, so kann es nicht überraschend erscheinen, dass die botanische Ableitung dieser Drogue in einigen Zweifel und Dunkelheit gehüllt ist.

Der erste Versuch, dieselbe einem besonderen Baume zuzuschreiben, ist von Bontius, welcher die Heilkunde zu Anfang des siebenzehnten Jahrhunderts in Batavia ausübte, mit der Drogue selbst und ihren Wirkungen vertraut gewesen zu seyn scheint. In seinem wohlbekannten, nach seinem Tode von Piso herausgegebenen Werk findet sich eine Pflanze aus der Familie der Euphorbiaceen unter dem Namen *Esula indica* abgebildet und beschrieben, von welcher er sagt, dass sie aus den in ihren Stamm gemachten Wunden einen milchigen Saft liefere, und die weder in Gestalt, Ansehen noch in der Art ihres Wuchses von der Pflanze verschieden sey, welche das Gummigutt von Cambodja in Siam [1]) hervorbringt. — Beinahe ein Jahrhundert lang scheint die medicinische Botanik in ihrer Wissenschaft sich mit der Meinung von Bontius befriedigt zu haben, insofern sie den Ursprung von Siamesischem Gummigutt betrifft. Nicht lange nach Veröffentlichung jener Abhandlung wurde jedoch, und zwar hauptsächlich durch die Nachforschungen von Herrmanns, der nach 1670 sieben Jahre anhaltend in Colombo sich aufhielt, und später Professor an der Universität zu Leyden wurde, ebenfalls bekannt gemacht, dass andere Gummiguttsorten von zwei andern auf Ceylon wachsenden Bäumen erhalten worden, von denen man jetzt allgemein annimmt, dass sie die *Garcinia Cambogia*

[1]) Jac. Bontii Hist. natur. et medic. Indiae orient. ex edit. Pisonis. Amstelaedamii 1658. Lib. VI. cap. VII. p. 153.

und *Stalagmitis Cambogioides* der neueren Botaniker sind. In einem anderen, 1677 an Syen, damals ebenfalls Professor der Leydener Universität und welcher die Anmerkungen zu van Rheede's Hortus Malabaricus machte, gerichteten Briefe sagt Herrmanns, dass beide Bäume eine Art Gummigutt liefern, und zwar, dass von dem letztgenannten die bessere Sorte herrühre.[1]) Obgleich nun Syen in seiner Anmerkung den Leser von einer Verwechslung dieses Gummigutts mit dem Gummigutt des Handels warnt, welches letztere damals schon, wie jetzt von Siam herkam, und obgleich Herrmanns selbst in einem seiner eigenen Werke, seiner 1710 erschienenen Materia Medica, das Gummigutt mit Unrecht der jetzt für Garcinia Cambogia gehaltenen Pflanze zuzuschreiben scheint, so wird aus dem Folgenden nichts destoweniger erhellen, dass er durch die seinem Landsmann Syen gemachte Angabe, nach welcher der andere Baum die Quelle des besten Ceylon-Gummigutts wäre, das Verdienst einärndtet, zuerst den wahren Ursprung der Cingalesischen Sorte dieser Drogue angegeben zu haben. Seit jener Zeit hatten beinahe alle Versuche, welche unsere Kenntniss über diesen Gegenstand richtig und genauer zu machen bezweckten, in der That einen dem Bestreben gerade entgegengesetzten Erfolg.

Im Jahre 1748 beging Linné bei der Veröffentlichung einer Reihe von Ceylonischen Pflanzen aus einigen wieder aufgefundenen Handschriften Herrmanns, die beinahe an fünfzig Jahre vermisst worden waren, den sonderbaren Missgriff, unter einem Namen, beide von dem holländischen Botaniker beschriebenen Bäume zu ver-

[1]) Van Rheede. Hortus Malabaricus, 1678. I. 42. tab. 24.

Digitized by Google

wechseln.[1]) Professor Murray in Göttingen untersuchte 1788 die Schriften und getrockneten Pflanzen von König, einem polnischen Arzte in Dänischen Diensten, der lange in Ostindien gelebt und diesen Gegenstand mit besonderer Aufmerksamkeit studirt hatte, und war unglücklich genug, seine Beschreibung einem Exemplare zu entlehnen, welches aus zwei verschiedenen Arten zusammengelegt worden war.[2]) Indem er nun auf diese Weise für den Gummiguttbaum ein neues Genus unter dem Namen *Stalagmitis Cambogioides* aufstellte, hatte er eine in der Wirklichkeit nicht existirende Pflanze beschrieben, obgleich man sie in allen neuern Pharmacopöen als die botanische Quelle des officinellen Gummiguttes aufgeführt findet. Vorstehendes ist das Resultat einer Untersuchung meines Collegen Dr. Graham, der früher schon nachwies, dass das Ceylon Gummigutt von einem Baum herrühre, der ein ganz neues Genus ausmachen muss, für dessen Bezeichnung er den Namen *Hebradendron Cambogioides* vorschlägt. Wer Dr. Graham's Beschreibung mit der kurzen von Herrmanns gegebenen Notiz vergleicht, wird zu dem Schlusse gelangen, dass der leztere Autor ganz dieselbe Pflanze beschrieben hat. —

Obgleich die Forschungen von Dr. Graham uns mit der wahren Abkunft des Gummigutts von Ceylon genau bekannt gemacht haben, so folgt nicht absolut daraus, dass wir auf gleiche Weise auch über die richtige botanische Quelle des, in unseren Waarenlagern gewöhnlich vorkommenden, Siamesischen Gummigutts in Gewissheit sind. Kein europäischer Botaniker hat fürwahr bis

---

[1]) Flora Zeylanica sistens plantas Indicas quae olim 1670 — 1677 lectae fuere a Paulo Hermanno. Amstelaedamii, 1748. p. 87.

[2]) Commentationes Göttingenses. IX. 169.

jetzt weder den Siamesischen Baum, noch Exemplare davon gesehen; was König betrifft, dessen Autorität zufolge die neueren Pharmacologen längere Zeit das officinelle Gummigutt der Stalagmitis Cambogioides zugeschrieben haben, so sah er gewiss nie die Pflanze in Siam selbst, und seine Meinung stützt sich theilweise auf eine sehr unvollkommene Beschreibung, welche ihm von einem Priester mitgetheilt wurde, der nicht Botaniker war, und theilweise auf die Vermuthung, dass, da man annimmt, die Religion des Buddah sey von Siam nach Ceylon übergegangen und mit derselben zugleich der Gebrauch die Tempel und heiligen Gewänder mit Gummigutt zu bemalen, auch der Baum, welcher diesen Saft liefert, von dem einen Lande nach dem andern möge übergepflanzt worden seyn.[1]) Fügen wir indessen den hierdurch schon aufgestellten Andeutungen noch hinzu, dass, wie wir demnächst sehen werden, das Gummigutt der beiden Länder in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften so nah als möglich übereinstimmt, so nähert sich die Wahrscheinlichkeit, dass beide Sorten Abkömmlinge ein und derselben Baumart seyn mögen, sehr der Gewissheit. —

Lange Zeit war das Gummigutt vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet ein Gegenstand von Interesse. In der früheren Periode der organischen Chemie wurde es als die vollkommenste Art oder Typus der gummiharzartigen Stoffe angesehen, indem es im höchsten Grade die Eigenschaften einer in chemischer Hinsicht zwischen Gummi auf der einen Seite und Harz auf der andern stehenden Substanz besass. Es ist jetzt allgemein angenommen, dass kein solches Prinzip wie ein Gummi-Harz bestehe, dessen Namen man in der organischen Chemie

[1]) Commentationes Göttingenses. IX. 179.

nur beibehalten hat, als einen bequemen Ausdruck, damit eine Reihe verschiedener Erzeugnisse der Natur zu begreifen, die aus verschiedenen Stoffen bestehen. Die Gummiharze sind aber mit Recht noch unter den interessantesten Naturerzeugnissen der Pflanzenwelt zu betrachten, und keines derselben ist derzeit bekannt, bei welchem der allgemeine Charakter sich deutlicher ausgesprochen findet, als bei dem Gummigutt.[1])

Indem ich die frühesten Analysen, als die von Boulduc,[2]) Cartheuser[3]) und Geoffroy[4]) übergehe, indem sie zu keinem brauchbaren Resultat führen, wird es hinreichend seyn, wenn ich hier die Untersuchungen von Braconnot und John aufführe, deren jede seine wahre Natur auf eine befriedigende Weise dargethan hat. — Braconnot untersuchte 1808 die feinste Gummiguttsorte, und fand sie bestehend aus 80 pCt. Harz, und 20 pCt. Gummi, dass das Gummi auf Pflanzenfarbe eine saure Reaction besitzt und in seiner Beschaffenheit sich dem Gummi der Prunus-Arten nähert; ferner, dass das Harz die Farbe der rohen Drogue besitzt, und durch Kali in eine orangefarbene oder kirschrothe Seife verwandelt wird, und bei der Behandlung mit Salpetersäure ein wenig Kleesäure, Aepfelsäure und eine grössere Menge eines bittern Stoffs liefert, und als feines Pulver einem Strom von Chlorgas ausgesetzt, mit demselben eine farblose, permanent gasartige Verbindung bildet, ausgenommen unter

---

[1]) Herrmans hatte, was sehr bemerkenswerth ist, eine sehr richtige Idee über seine Natur — « virtutem suam purgantem » — sagt er — « largiori gummati habet inclusum. »

[2]) Hist. de l'Acad. des sciences de Paris, 1701. p. 179.

[3]) Fundamenta Materiae medicae, Francofurti 1749. p. 559.

[4]) Geoffroy, Matière médicale. II. 682.

dem Einfluss zerstörender Destillation, concentrirter Säuren und anderer, mächtiger zersetzender Agentien.[1])

John in Berlin untersuchte 1813, wahrscheinlich unbekannt mit den früheren Arbeiten von Braconnot, diese Substanz ebenfalls und erhielt, jedoch in sehr verschiedenen Verhältnissen, dieselben Bestandtheile, indem der Harzgehalt seiner Analyse nach, 89 bis 90 pCt. beträgt und das Gummi nur $9^1/_2$ oder $10^1/_2$ pCt. ausmacht.[2]) Es werde hier noch hinzugefügt, dass er durch diese Analyse zu Zweifeln veranlasst wurde, über die zu der Zeit allgemeine Annahme der Existenz eines gummiharzigen Prinzips als eines einfachen näheren Bestandtheils vegetabilischer Substanzen. Denn in Bezug auf das Gummigutt, welches man doch als eines der charaktristischsten Beispiele eines solchen Prinzips aufgestellt hatte, bewies er nicht allein, dass es durch blosse Lösung in wahres Harz und wahres Gummi zerlegt werden könne, sondern dass es auch durch blosses Zusammenreiben der erforderlichen Verhältnisse des harzigen Theils mit arabischem Gummi wieder herzustellen sey.

Die Untersuchungen von John und Braconnot sind nur auf eine Sorte von Gummigutt beschränkt geblieben, während im Handel deren wenigstens drei hauptsächlich unterschieden werden, und so halte ich es für wünschenswerth, über die Zusammensetzung einer jeden Gewissheit zu haben, erstlich um die Ursache ihres eigenthümlichen Werthes festzustellen, und des Vorzugs, welchen man einer jeden einzelnen Art in ihrer Anwen-

---

[1]) Analyse comparée des Gommes-résines; Annales de Chimie LXVIII. 33. — 1809.

[2]) Chemische Untersuchungen mineralogischer, vegetabilischer und animalischer Substanzen III. 190. — 1813.

dung in der Medizin oder in der Malerei zu geben hat, und zweitens in der Hoffnung, dass ihre Analysen einiges Licht über ihren botanischen Ursprung verbreiten mögen.

Die Musterstücke von Röhren- und Kuchen-Gummigutt aus Siam, die zu den folgenden Analysen dienten, waren für mich von Herrn Duncan, einem erfahrnen Droguisten hiesiger Stadt, als charaktristische Stücke der beiden Sorten ausgelesen worden; und die Proben des Röhren-Gummiguttes, welches von allen das wichtigste ist, wurde von einem ausgezeichneten Coloristen vom Fach für eine der schönsten ausgegeben, welche man sehen kann. Meine Sorte von gemeinem Gummigutt erhielt ich von einem sachverständigen Grosshändler in London. Von Ceylonischem Gummigutt erhielt ich glücklicherweise einige sehr authentische und charaktristische Muster. Das eine war von meinem Vorgänger, Dr. Duncan junior, in dem Museum hinterlassen worden, welchem es ungefähr vor 7 Jahren von Hrn. David Anderson Blair von Colombo, als ein Stück der gemeinen Sorte von Ceylon zugeschickt worden war. Ein anderes Stück war kürzlich von Herrn Obrist Walker, ebenfalls von Colombo meinem Collegen, dem Dr. Graham zugeschickt worden, gerade so wie es als Saft vom Baume geflossen, nur in Formen gesammelt und zur Erhaltung getrocknet worden war. Ein drittes prachtvolles und unzweifelhaftes Stück besteht in dem ausgeflossenen auf der Rinde seiner Mutterpflanze erhärteten Saft. Dieses Stück war ebenfalls von Herrn Anderson Blair dem verstorbenen Dr. Duncan zugeschickt worden.

1) *Röhren-Gummigutt* in dem Droguenhandel seiner Form wegen also genannt. Es kommt gewöhnlich in cylindrischen Massen, von $^3/_4$ bis 1 Zoll bis nahe zu 3 Zoll Durchmesser vor, in der Regel hohl, oft überein-

andergerollt und zusammenhängend. Nicht selten sind mehrere dieser Röhren oder Cylinder fest, zu unregelmässig-gefügten Kuchen oder Klumpen zusammengebacken, die 3 bis 4 Pfund wiegen, und bei welchen man die Spuren der Höhlungen, obgleich sehr abgeplattet, noch findet. Die Oberfläche der nicht verwachsenen Cylinder ist schmutzig grünlich-gelb und gestreift, deutlich von dem Ausdruck der Schilfrohr-Formen herrührend, in welche der noch weiche Saft fliesst. Wenn mehrere Cylinder zusammenhängend zu Kuchen oder Klumpen zusammengepresst vorkommen, so ist diese Masse gewöhnlich in breite Blätter gewickelt, die einer Pflanze der *Malvaceen* oder *Bombaceen* anzugehören scheinen. Das Röhrengummigutt ist sehr zerbrechlich und besitzt einen etwas muschlichen Bruch, dessen Oberfläche platt ist, von braungelber Farbe und glänzendem Ansehen.

Es wird hell gelb, wem es geritzt und geschabt wird, und bildet, mit dem nassen Finger zerrieben, sehr schnell eine Emulsion oder Paste von derselben Farbe. Es besitzt kaum einen Geschmack; nach einiger Zeit bringt es jedoch, besonders in dem hintern Theile des Schlundes, eine Empfindung von Schärfe hervor. Ebenso ist es geruchlos; doch reizt der feine Staub, welcher beim Pulvern desselben auffliegt, schnell die Nase und erregt, selbst in unbemerkbar kleinen Mengen, eine reichliche Schleimabsonderung und einiges Niesen, jedoch ohne Beschwerlichkeit.

Diese Gummiguttsorte ist besonders als ein vortreffliches und kräftiges Purgirmittel bekannt, welches in Gaben von 3, 5, und selten mehr als 7 Granen reichliche, dünne Entleerungen verursacht. Nie schien mir ein Grund vorhanden gewesen zu seyn, um, wie unsere Vorfahren, dessen Wirkungen zu fürchten, denn seine

Digitized by Google

Anwendung ist nur selten, oder niemals mit Schmerz oder andern Beschwerden begleitet, wenn es höchst fein gepulvert mit einem andern fein pulverisirbaren Mittel, etwa mit Cremor tartari gegeben wird. Allerdings wirkt es auf der anderen Seite in starken Gaben als ein gefährliches Gift, von welchem eine Drachme in Gefolge der heftigen Entzündung der Eingeweide tödtlich werden kann. Ich glaube, dass die mitunter verderblichen Wirkungen eines gegenwärtig unter dem Namen der Morison'schen Pillen (vgl. Annal. d. Pharm. XXII. S. 107.) sehr im Rufe stehenden Geheimmittels, mit vielem Grunde einem allzugrossen Zusatz von Gummigutt zuzuschreiben sind.

Diese Sorte war es auch, welche Braconnot analysirte. In Betreff der von Professor John angestellten Analyse, welcher ebenfalls Röhrengummigutt unterworfen gewesen zu seyn scheint, unterscheiden sich seine Resultate so gänzlich von dem, was ich bei allen von mir untersuchten Sorten gefunden habe, dass irgend ein Fehler in seinem Verfahren obgewaltet haben muss. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt es darin, dass er zur Scheidung der Bestandtheile rectificirten Weingeist anwandte, indem dieser neben dem Harze auch gleichzeitig eine beträchtliche Menge Gummi auflöst. Derselbe Vorwurf ist auch auf Braconnot's Verfahren anzuwenden, obgleich sich dieser dem wirklichen Verhältniss der Bestandtheile mehr genähert hat.

Das beste zur Abscheidung des Harzes im Röhrengummigutt geeignete Mittel ist Aether. Wenn er mit dem Pulver geschüttelt wird, so erhält man eine schön orangefarbene Lösung, welche beim Verdünnen die gummiguttgelbe Farbe annimmt, und selbst bei sehr grosser Verdünnung diese Färbung noch sichtbar zeigt, was von der grossen Intensität der Farbe herrührt. Nachdem der

grösste Theil des Aethers durch Destillation wieder abgeschieden, und der Rest durch Verdampfen in einer offenen Porcellanschale verjagt war, wurde ein sehr schönes, zerbrechliches Harz erhalten, welches in dünnen Lagen tief orangegelbe Farbe besitzt und vollkommen durchsichtig ist; in dickeren Massen ist es kirschroth, welches so dunkel werden kann, dass das Harz beinahe gänzlich undurchsichtig wird; fein gepulvert, besitzt das Harz eine schöne gelbe Farbe.[1])

Es ist merkwürdig, dass eine so flüchtige Flüssigkeit wie Aether, dem Harze mit so grosser Hartnäckigkeit anhängt, dass diess die Quelle für so viele Schwierigkeiten, und gewiss auch Fehler in der quantitativen Analyse dieser Substanz geworden ist. Die Temperatur eines Wasserbades von 100° C. fand ich unzureichend, um Aether so weit auszutreiben, dass das Harz beim Erkalten fest zurückblieb; selbst bei Anwe◇dung eines Chlorcalciumbades von 133° C. während 6 Stunden wurde noch eine so grosse Menge davon zurückgehalten, dass die abgeschiedenen Bestandtheile zusammengenommen immer noch beinahe 3 pCt. mehr wogen, als die zur Analyse genommene Menge der Substanz betrug. Ja sogar bei einer allmähligen Steigerung der Hitze in einem Oelbade bis zu 200° C., welches ich als die höchste Temperatur betrachte, der das Harz ausgesetzt werden kann, und worauf eine Menge Blasen von Aetherdampf ausgetrieben wurden, blieb noch ein kleiner Ueberschuss an Gewicht, wenn ich die getrennten Bestandtheile summirte,

---

[1]) Seine Farbe ist so intensiv, dass es seinem zehntausendfachen Gewichte Weingeist noch eine bemerkliche gelbe Farbe ertheilt. —

Digitized by Google

Bei dem Röhren-Gummigutt hinterlässt der Aether eine flockige Substanz, die, nachdem sie durch wiederholtes Behandeln mit derselben Flüssigkeit vollständig erschöpft ist, etwas Zusammenhang bekommt, und eine sehr blasse gelblich weisse Farbe annimmt. Bei den feinen Sorten dieses Gummigutts fand ich diesen flockigen Rückstand vollständig aus einem Gummi bestehend, welches den Hauptcharakter des Prototyps für gummiartigen Stoffe, des Arabins, besass und woraus das Gummi arabicum fast grösstentheils besteht. In kaltem Wasser ist es gänzlich und leicht löslich, und bildet eine blass gelbliche Auflösung, welche beim Eindampfen klebrig fadenziehend wird, und getrocknet eine durchsichtige, röthliche Masse, von schleimigem, nicht saurem Geschmack bildet. Braconnot hielt dieses Gummi für analog dem Gummi des Prunus. Dieses enthält jedoch eine beträchtliche Menge einer unlöslichen Gummi-Art, *Cerasin* genannt, welches in dem Röhren-Gummigutt gänzlich fehlt.

Die Verhältnisse der beiden Bestandtheile weichen mitunter ein wenig ab, wie diess aus den nachfolgenden Resultaten zweier Versuche hervorgehen wird, zu welchen jedesmal 100 Grane zweier verschiedenen Stücke, die jedoch sichtlich von gleicher Güte waren, genommen wurden.

	I.	II.
Harz, so lange bei 200° C. erhitzt, bis es an Gewicht nicht mehr abnahm	74,2	71,6
Arabin, oder auflösliches Gummi, bei 100° C. so lange erhitzt, bis es an Gewicht nichts mehr verlor	21,8	24,0
Feuchtigkeit, bei 133° C. abgegeben	4,8	4,8
Zusammen	100,8	100,4

Digitized by Google

In einer andern Analyse wurden selbst 27,3 pCt. Gummi erhalten. Da aber in demselben Versuche das Harz nicht sorgfältig bestimmt worden war, so hatte man keinen Anhalt für die Richtigkeit der Ersteren, so dass auf ihre Genauigkeit kein Vertrauen gelegt werden kann.

Hieraus folgt nun, dass das Röhrengummigutt aus Harz und Gummi besteht ohne einen Gehalt an flüchtigem Oel, welches sonst ein sehr gewöhnlicher Bestandtheil anderer gummiharziger Ausflüsse ist.

Der beträchtliche Gehalt an Gummi bedingt vollkommen seine leichte Mischbarkeit mit Wasser, wodurch es einerseits für die Zwecke des Malers in so hohem Grade geeignet ist, und andererseits hängt davon seine Anwendung in der Medizin ab, indem es sich mit Leichtigkeit zu einer milden und vollkommenen Emulsion verarbeiten lässt, ohne irgend einen Zusatz der für diesen Zweck sonst dienlichen Mittel.

Ich komme jetzt zur Beantwortung der Frage, worin das wirksame Prinzip des Gummigutts bestehen mag. Da es nur aus Gummi und Harz besteht, so ist der erste und natürlichste Schluss, dass, da man das Gummi in seinem reinen Zustande nur als ein einfaches, sanftes Demulcens betrachtet, die Schärfe dem Harze eigenthümlich seyn müsse. Diess habe ich denn auch in der That bestätigt gefunden. Ich wandte das Harz des Gummiguttes, welches zur Entfernung des meisten Aethers bis zu 127° erhitzt worden war, bei einigen Personen abwechselnd mit Gummigutt selbst als Purgirmittel an, und habe gefunden, dass das Harz ebenso wie die rohe Drogue, in Gaben von 5 Granen, reichliche wässrige Entleerungen verursacht, welche von keinerlei Beschwerden begleitet sind. Gewiss ist es jedoch, dass der Grad seiner Wirksamkeit verschieden war, indem der Erfolg bei

einer Gabe von 5 bis $5^1/_2$ Gran immer geringer war, als bei der Anwendung der equivalenten Menge von 7 Gran Gummigutt, obgleich man dafür gesorgt hatte, dass beide bei denselben Individuen, und in so weit diess möglich ist, unter sonst gleichen Umständen angewendet wurden. Anfänglich war ich zu der Annahme geneigt, dass die Verminderung der Wirksamkeit von einer theilweisen Veränderung herrühren möge, welche das Harz durch die Hitze erleidet, der es ausgesetzt worden war. Allein diess wird durch folgende Versuche nicht bestätigt, indem ein Harz, welches man einer Temperatur von 204° C ausgesetzt hatte, was also dem Punkte seiner chemischen Zersetzung sehr nahe gebracht war, in seiner Wirksamkeit um nicht mehr abgenommen hatte als vorher.

Eine andere Frage ist jedoch die, ob die Schärfe des Gummigutts eine Eigenschaft des Harzes an und für sich ist, oder ob irgend ein Stoff mit einem Harze sich verbindend, diesem alle wirkenden Kräfte der Drogue mittheilte. Ueber diesen Punkt hat sowohl die chemische Analyse bis jezt kein Licht verbreitet, noch bin ich im Stande gewesen, dem seither darüber bekannt Gewordenen etwas hinzufügen zu können. Gewiss ist es, dass noch durch kein Zersetzungsmittel ein besonderes, wirksames Prinzip aus dem Harze geschieden worden ist. Ferner ist es wahrscheinlich, dass durch die Verseifung desselben, von welcher man am ersten die Abscheidung eines wirksamen Prinzips erwarten dürfte, wenn dieses in der That vorhanden wäre, dieselbe nicht nur nicht bewerkstelligt wird, sondern dass sie einigen Pharmacologen zufolge die Wirkungen des Gummigutts wesentlich ändert. Es ist nämlich erwiesen, dass das Gummigutt, wenn es durch ein Alkali in Seife verwandelt ist, aufhört purgirend zu wirken, so dass in dieser Form eine Gabe von 20 Granen

den gewöhnlichen Wirkungen nicht Folge leistet, indem es nun ein Diureticum geworden ist. Wenn diese Thatsachen die Ansicht zu unterstützen scheinen, derzufolge das Prinzip in nichts anderem als in dem Harze selbst zu suchen ist, so müssen wir zu gleicher Zeit auch das anführen, was für die entgegengesetzte Ansicht spricht, nämlich, dass der grösste Theil der reinen Harze beinahe oder gänzlich unwirksam ist, und dass bei andern zunächst hieran sich reihenden vegetabilischen Producten, den fetten Oelen, wenn wir einige, die sich durch Schärfe auszeichnen, betrachten, wie Crotonöl, Brechnussöl, und einige andere drastisch purgirende Oele, die Wirksamkeit derselben ebenfalls nicht dem einfachen reinen Oele, sondern einem eigenthümlichen schwach-flüchtigen Prinzip inne wohnt, welches abgeschieden werden kann.

2. Bei der andern Sorte, dem Kuchen- oder Klumpen-Gummigutt, ist es von selbst einleuchtend, dass seine Zusammensetzung im Verhältniss seiner Qualität sehr veränderlich seyn müsse. Wenigstens muss es nach dem, was oben über sein Auftreten im Handel gesagt wurde, entweder sehr viel Verschiedenheit in der Zusammensetzung darbieten, oder man muss davon alle so oft damit vermengte Stücke des im Handel unter dem Namen des *gemeinen Gummigutts* vorkommenden auslesen. Die vorzüglichen Sorten des letztern sind es eigentlich, was die Droguisten Kuchen- und Klumpen-Gummigutt nennen, und sie scheinen mir so ziemlich gleichförmig zu seyn. Man trifft es in groben, ungestalteten Massen von 3 bis 4 und mehr Pfunden Gewicht an. Man bemerkt an der Oberfläche keine Eindrücke von Schilfformen. Es enthält Holzstücke, worunter oft Zweige von ziemlicher Stärke. Auf dem Bruche ist es nicht so dicht und glatt, wie diess bei dem Röhren-Gummigutt der Fall ist, sondern es ist voll kleiner Luftbläschen,

und dabei viel weniger zerbrechlich, dass es bei weitem schwieriger in Pulver zu verwandeln ist, als jenes. Sein Bruch ist nicht muschlich, vielmehr splittrig, und ganz ohne Glanz. In der Farbe stimmt es mit jenem jedoch nahe überein, Geschmack und Geruch sind dieselben, und mit dem befeuchteten Finger reibt sich leicht eine hell gummiguttgelbe Emulsion ab. Möglich wäre es, dass die feineren Sorten, welche dem Röhren-Gummigutt auch im Preise nahe stehen, es ebenso ihren äuseren Merkmalen nach thun, mehr als diess bei dem vor uns liegenden Muster der Fall ist; ich wenigstens habe eine solche Sorte nirgends angetroffen. Wohl zu bemerken ist übrigens, dass das Röhren-Gummigutt sehr oft in Kuchenform vorkommt, in welchem Falle mehrere Röhren oder Cylinder, als sie noch weich waren, fest aneinander geklebt sind.[1])

Die chemische Zusammensetzung des Kuchen-Gummigutts ist ebenfalls wesentlich verschieden. Es wird nicht das der ersteren Sorte, bei der einander folgenden Einwirkung von Aether und kaltem Wasser vollständig aufgelöst. Es bleiben etwa 11 pCt. einer unlöslichen Substanz zurück, welche in kaltem Wasser gewöhnlich in zwei Schichten sich scheidet, deren obere weiss und sehr fein pulverig, die untere dagegen gräulich und mehr flockig ist. Es fand sich, dass die erstere in kochendem Wasser vollständig auflösliches Stärkemehl war, welches mit Jodtinctur den charaktristischen blauen Niederschlag aufs reichlichste verursachte, die letztere aber, die bei sechsstündigem Kochen mit Wasser vollständig unlöslich

[1]) Das Kuchen-Gummigutt bildet, als feines Pulver mit Wasser gekocht, eine Emulsion, welche von Jodtinctur dunkelgrün gefärbt wird; eine Emulsion von Röhren-Gummigutt wird unter gleichen Umständen nur etwas lohfarbig.

war, und mit der Flamme und dem Geruch des verbrennenden Holzes vollständig verbrannte, so dass kaum eine Spur erdigen Rückstandes blieb, demnach genau wie Holzfaser, Lignin, sich verhielt. Von zwei verschiedenen Proben wurden folgende, ziemlich übereinstimmende Analysen erhalten. Es wurden dazu 100 Grane der von allen sichtbaren Holztheilchen sorgfältig gereinigten Substanz genommen:

	I.	II.
Harz, bei 200° im Oelbad getrocknet.	64,3	65,0
Arabin, bei 127° C.	20,7	19,7
Stärkemehl 100° C.	6,2	5,0
Faser 100° C	4,4	6,2
Wasser	4,0	4,2
Zusammen	99,6	100,1

Das Verhältniss zwischen Gummi und Harz ist hier genau dasselbe, wie das im Röhrengummigutt, so dass man mit Ausnahme des Stärkemehls und der Holzfaser einen Körper von ganz derselben chemischen Zusammensetzung vor sich hat. Dieser Umstand, verbunden mit der eigenthümlichen Gegenwart des Stärkemehls und dem blasigen Bruche der Kuchen, machen es, wenn nicht gewiss, doch im höchsten Grad wahrscheinlich, dass das Kuchen-Gummigutt nicht ein einfaches Naturproduct ist, sondern vielmehr ein künstliches Mengwerk, eine Verfälschung. Denn es ist erstlich, der reine ausgeflossene Saft, plus der Menge Unreinigkeit; zweitens aber ist es nicht bekannt, dass Stärkemehl von dem Stamme, den Zweigen oder Blättern irgend eines zu der natürlichen Familie gehörigen Baumes ausgeschieden wird, in welche wir zweifelsohne den wahren Gummiguttbaum versetzen müssen, und es ist desshalb auch unmöglich, dass seine Gegenwart nur von einer Verschiedenheit in der Zeit des

Einsammelns oder einem, mit der Vegetation in Zusammenhang stehenden Umstand abhängig seyn sollte. Endlich aber ist seine blasige Structur so verschieden von dem gleichförmigen, dichten Bruch des Röhren-Gummiguttes, hauptsächlich ein Fingerzeig für die Annahme, dass der ausgeflossene Saft mit Wasser befeuchtet mit anderen pulverigen Substanzen zusammengeknetet und sodann getrocknet wird. Man mag hier den Einwurf machen, dass 11 pCt. fremder Einmengung als Verfälschung eine geringe Beimengung wäre.

Nichts destoweniger ist es genug, um noch dem Nutzen gleich zu kommen, welchen der Pflanzer aus dem rohen Stoffe bereits gezogen hat. Eine grössere Beimischung dieser Verfälschung geht schon um desswillen nicht wohl an, weil sie die gelbe Farbe des Gemenges bald ins Unmerkliche verringern würde.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Kuchen-Gummigutt dieselben Wirkungen bei seiner medicinischen Anwendung erzeugt wie die feinere Sorte, und mit Uebergehung dieses Punktes gelangen wir nun zu der dritten Sorte unserer Drogue.

3. Das *gemeine Gummigutt* wird von einigen englischen Droguisten mit dem Kuchen- und Klumpen-Gummigutt zusammengeworfen, und wie ich glaube mit vollem Recht, da die chemische Analyse zeigt, dass es weiter nichts als die schlechteste Sorte dieser Drogue ist. Mir wurden aus guten Händen zwei Proben des sogenannten *gemeinen Gummigutts* übergeben, deren eine den äusseren Merkmalen und der Zusammensetzung nach mit dem obenbeschriebenen Kuchen-Gummigutt sehr nahe übereinstimmte, während die andere Probe ein härteres, auf dem Bruche mehr erdiges Gummigutt war, von graugelblicher Farbe, sowohl im Stück als Pulver, und in der Emulsion, Eigenschaften,

welche sich leicht aus einem grösseren Zusatz des genannten, oder eines ähnlichen Verfälschungsmittels erklären lassen. Man ersieht ihre Zusammensetzung aus folgenden Analysen:

	I.	II.
Harz, getrocknet bei 194° C.	61,4	35,0
Arabin, » » 100° C	17,2	14,2
Stärke, » » 100° C.	7,8	19,0
Faser, » » 100° C.	7,8	22,0
Wasser, verloren bei 178° C.	7,2	10,6
Zusammen	101,4	100,8

Zu der Holzfaser sind noch einige Sandkörnchen und sonstige Unreinigkeiten gerechnet worden.

4. *Ceylonisches Gummigutt* kommt gewöhnlich in kleinen unregelmässigen Bruchstücken vor, oder, wie es ursprünglich gesammelt wird, in platten rundlichen Massen, als ob es in flachen Becken geformt worden wäre, die ein Pfund und darüber wiegen. Es scheint von dem Zusammenkleben unregelmässiger Thränen entstanden zu seyn, weshalb es Zwischenräume und Höhlungen enthält, welche mit einer dunkeln pulverigen Substanz, oder mit einem erdigen Pulver ausgefüllt sind. Es scheint mit einem Worte ein sehr rohes Product zu seyn. Bei einer sorgfältigern Untersuchung kann es uns jedoch nicht entgehen, dass diese Thränen, aus welchen bei weitem der grössere Theil desselben besteht, einen eben so dichten und glatten Bruch, von gleichem Glanze und Feinheit haben, wie diess bei dem Röhrengummigutt der Fall ist; gepulvert besitzen sie die, jenem eigenthümliche Farbe, und der benetzte Finger bildet mit dieser Sorte sehr leicht eine zarte Emulsion. Dr. Duncan [1]) führt nichts destoweniger

[1]) Edinburgh New Dispensatory. Edit. 1830. Art. Camboge.

an, dass es die Eigenschaften des ächten Röhrengummiguttes nicht besitze, indem es nicht hinlänglich leicht zu einer Emulsion, besonders nicht zu der zarten Masse sich verarbeiten lasse, welche der Maler bedarf. Diess ist jedoch nicht ganz richtig. Das auf der Rinde fest gewordene Stück des Saftes, welches ihm durch Hrn. Anderson Blair zukam, ist allerdings nicht so emulsiv als das feine Siam-Gummigutt. Aber die gemeine Cingalesische Sorte, welche er aus denselben Händen erhielt, verhält sich in hohem Grade so. Auch die übrigen Muster, welche durch Obrist Walker sowohl an Dr. Graham, als auch mehrere andere geschickt worden sind, die später an mich kamen, worunter ein Prachtstück, das noch auf der Rinde des Baumes aufsitzt, bilden mit grösster Leichtigkeit eine gleich zarte, vielleicht höchstens an Schönheit der Farbe etwas nachstehende Emulsion, gleichwie das beste Siamesische Gummigutt. In Betreff der technischen Anwendung war ich so vorsichtig, einen erfahrenen Coloristen vom Fach zu Rath zu ziehen, und seiner Aussage nach finden sich an dem von Hrn. Anderson Blair herrührenden Stücke mitunter Stellen, welche als Farbe von dem Röhren-Gummigutt nicht zu unterscheiden sind, und die sich nur durch eine geringere Mischbarkeit mit andern Farben, z. B. Berlinerblau auszuzeichnen scheinen, indem es eine Neigung besitzt, mit denselben zu gerinnen, ein Fehler, von welchem jedoch, wie ich seitdem hörte, selbst die vorzüglichsten Gummiguttsorten nicht ganz frei seyn sollen. Obrist Walker, der selbst ein geschickter Maler ist, führt in einem seiner Briefe an Dr. Graham unter andern interessanten Notizen auch an, dass er das Ceylon-Gummigutt dem von Siam vollkommen gleich achte, und dass die Zusätze, mit welchen es von den Cingalesischen Künstlern verwendet wird, wie Citronensaft, Gummi von Feronia

Digitized by Google

elephantum unnöthig seyen, und eher noch die Farbe desselben beeinträchtigten.

Aus der Analyse eines guten Ceylon-Gummiguttes muss übrigens schon hervorgehen, dass es seiner chemischen Zusammensetzung nach in der Malerei aufs beste verwendbar seyn muss. Auch lässt sich durch Aether und kaltes Wasser keine vollkommene Auflösung bewerkstelligen, indem etwa fünf pCt. ungelöster Stoffe zurückbleiben. Dieser Rückstand enthält jedoch keine Stärke, und scheint ganz aus Fasern und Rindenstückchen, die zufällig hinzugekommen sind, zu bestehen. Die leicht zu erkennenden Fasern besitzen eine dunkel braunschwarze Farbe, sind in allen einfachen Lösungsmitteln in der Hitze und Kälte unlöslich, und verbrennen fast gänzlich mit einer starken Flamme, mit dem Geruche des verbrennenden Holzes. Die Asche dieses Rückstandes beträgt drei pCt., und besteht aus kohlensaurem Kalk mit einer Spur Eisenoxyd. Drei Proben, sichtlich von verschiedener Qualität gaben folgende analytische Resultate:

		I.	II.	III.
Harz	bei 200° C.	68,8	71,5	72,9
Arabin	» 116° C.	20,7	18,8	19,4
Holz- u. Rindenfaser	» 100° C.	6,8	5,7	4,3
Wasser		4,6	nicht bestimmt.	
		100,9	96,0	96,6

Auch hier sieht man, dass das Verhältniss des Harzes zum Gummi wieder nahezu dasselbe ist, wie wir es bei dem besten Röhren-Gummigutt gefunden haben.

Es war für mich nun interessant zu wissen, ob das in meinen Händen befindliche, von Dr. Duncan herrührende Muster, welches, wie oben schon beschrieben wurde, aus dem aus der Rinde erhärteten Safte besteht, mit den hier untersuchten Sorten einerlei Ursprungs sey,

Digitized by Google

und ob seine Zusammensetzung vielleicht einiges Licht darüber zu verbreiten im Stande wäre, dass es ebenso, wie einige andere Gummiguttsorten, durch eine geringere Mischbarkeit mit Wasser characterisirt wird. Da ich ohne dieses Musterstück zu verderben, nicht mehr als vier und einen drittel Gran davon trennen konnte, so hatte ich alle Ursache, damit um so sorgfältiger zu verfahren. Das Resultat ist folgendes:

	Gran.	Procent.
Harz, getrocknet bei 200° C.	3,270	75,5
Arabin » » 100° C.	0,795	19,0
Unlöslicher Rückstand, wahrscheinlich Cerasin, da er in kochendem Wasser auflöslich ist, ohne mit Jod eine Reaction zu geben.	0,029	
Vermuthl. Wassermenge, etwa wie im Siamgummigutt	0,208	4,8
	4,300	99,3

Aus dieser Analyse ersieht man, dass dieses Stück seinem Ursprunge nach aus wahrem Gummigutt besteht. Es enthält zwar zwischen vier bis sechs pCt. weniger Gummi als das siamesische, und zwei bis vier pCt. weniger als die übrigen untersuchten Stücke von Ceylonischem Gummigutt, aber ich halte diese Verschiedenheit für zu unbedeutend, um ihm die Natur eines ächten Gummigutts abzusprechen.[1]) Eine mir nach der Hand noch durch die grosse Gefälligkeit des Hrn. Oberst Walker zugekommenes Exemplar habe ich aus Schonung zwar nicht

---

[1]) Auch eine sorgfältige Vergleichung einer Auflösung des Harzes von Ceylonischem Gummigutt wird ergeben, dass diese dieselbe intensive Farbe besitzt, welche, wie erwähnt, das Harz des Siamesischen Gummigutts characterisirt.

nicht analysirt, bin aber aus der grossen Leichtigkeit, mit welcher es mit Wasser eine Emulsion bildet, sehr geneigt, eine hinlängliche Menge Gummi in demselben anzunehmen.

Wir können nun aus den gesammten vorstehenden historischen und analytischen Thatsachen, welche die verschiedenen Sorten des Gummigutts betreffen, mit vieler Wahrscheinlichkeit folgende Schlussnahme ziehen:

Es ist erwiesen, dass die Zusammensetzung dieses festen Saftes den Verhältnissen seiner zwei wesentlichsten Bestandtheilen nach etwas wechseln kann, obgleich er von derselben Pflanze eines Landes und Klimas herrührt. Es ist demnach klar, dass diese Verschiedenheit bei einer Ortsveränderung des Wachsthums der Pflanze noch grösser ausfallen kann, und dass folglich das Siamesische Gummigutt sehr leicht von derselben Species ausfliessen mag, von der wir wissen, dass sie das Ceylonische liefert.

Es scheint ferner, als ob das Verhältniss des Gummis zu dem gefärbten Harze einige Abweichung erleiden kann, ohne die Emulsionsbildungsfähigkeit der Substanz desshalb zu beeinträchtigen; dass aber schon ein sehr geringes Ueberschreiten einer gewissen Gränze in diesem Verhältniss, dem Gummiharze die Fähigkeit benimmt, eine zarte Emulsion zu bilden, von welcher Eigenschaft seine Anwendung als Farbe allein abhängig ist.

Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, dass der Gummiguttbaum von **Ceylon** bei gehöriger Behandlung ein feines und vorzügliches Gummigutt liefern kann, welches hinsichtlich seiner Anwendbarkeit in der Malerei nichts zu wünschen übrig lässt. Die Bedingungen eines solchen günstigen Erfolges würden seyn: 1) Vor allem muss auf das Einsammeln von den Bäumen eine grössere Sorgfalt verwendet werden, so dass Beimengungen von Holzfasern und Rindenstücken vermieden werden, welche

der Reinheit und Schönheit der Farbe immerhin nachtheilig sind. 2) Muss man sich darüber in Gewissheit setzen, unter welchen Umständen, die von der Jahreszeit, dem Boden, dem Pflanzungsort u. s. w. abhängen, der ausfliessende Saft die erforderliche Menge Gummi, nämlich nicht weniger als 20,5 pCt. im vollkommen trocknen Safte enthält. 3) Wenn noch Gummi fehlt, so muss er durch absichtliche Hinzufügung ersetzt werden. Wahrscheinlich lässt sich dem Mangel alles Ceylonischen Gummigutts durch eine Beimischung von drei bis vier pCt. Gummi abhelfen, und in der That bedürfen einige Sorten dieser Nachhülfe, da die Cingalesen recht gut zu wissen scheinen, wo es fehlt, wenn sie bei der Anwendung desselben als Farbe etwas Gummi der Feronia elephantum, oder des Holzapfels (woodapple) zusetzen.

Was nun den ersten der oben berührten Punkte, das Einsammeln, betrifft, so muss erwähnt werden, dass wir über die Art und Weise, wie dieses in Siam geschieht, nur auf die von dem portugiesischen Priester König gemachten Mittheilungen beschränkt sind, der als angeblicher Augenzeuge dieser Operation anführt, dass diese Sorte der Drogue nicht auf dem Stamme, sondern von den Blättern geärndtet werde, indem man die Zweige abwärts biegt, die Blätter quer durchschneidet, und das Auströpfelnde auffängt. Obgleich diese Erzählung Königs wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, so sollte sie doch nicht gänzlich übersehen und auf Ceylon wenigstens einmal versucht werden. Die Cingalesen gewinnen den Saft, indem sie entweder Einschnitte in den Baum machen, oder indem sie die äussere Rinde etwa handgross abschälen. Man braucht hier kaum darauf aufmerksam zu machen, wie diese rohe Behandlungsweise die Einmengung von Holzfasern in den Stoff macht, und

wie leicht durch irgend ein einfaches Verfahren solchen Verunreinigungen vorzubeugen wäre.

In Bezug auf medicinische Anwendung hege ich die Ueberzeugung, dass dem Ceylonischen Gummigutt die Tugenden des feinsten siamesischen in aller Vollkommenheit eigen sind. Ich weiss von einem dortigen Correspondenten, dass auf der Insel Ceylon das Gummigutt von den eingebornen Aerzten zu denselben Zwecken verwendet wird, wie in Europa und anderswo. Diess hat sich mir in zahlreichen, in meiner Abtheilung der Klinik des königlichen Krankenhauses angestellten Versuchen bewährt, und ich habe in diesen Fällen seine Wirkung wenigstens immer so erfolgreich eintreten sehen, als diess bei der von gewöhnlich angewendeten Drogue der Fall ist. Einige vergleichende Versuche bei denselben Personen, machen mich selbst geneigt, das Ceylonische Gummigutt für das wirksamere der beiden zu halten, weil es gleich sicher und frei von aller hinzutretenden Beschwerlichkeit seine Kraft äussert.

Zum Schlusse spreche ich noch meine feste Ueberzeugung aus, dass Europa nicht allein an Siam für diesen Artikel zinspflichtig bleiben sollte, sondern dass mit einigem Unternehmungsgeist und der gehörigen Aufmerksamkeit von Seiten unseres Gouvernements und unserer Ansiedler, auch ein Gummigutt von der ersten Qualität unter den Ausfahrartikeln dieser fruchtbaren und hochbegünstigten Insel nach Europa zu finden seyn wird.

Vorstehenden Beobachtungen über die äusseren Merkmale und die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Gummiguttsorten mögen füglich noch einige Worte über diejenigen gummiguttähnlichen Säfte angehängt werden, welche von zwei Bäumen herrühren, die zu verschiedenen Zeiten für die Mutterpflanzen des ächten

Digitized by Google

Gummiguttes gehalten wurden, nämlich die *Garcinia Cambogia* und *Xanthochymus pictorius.* — Die Musterstücke, welche ich hier meinen Beobachtungen unterlegte, verdanke ich ebenfalls der Gefälligkeit des Obrist Walker, von welchem ich Prachtstücke von Rinden dieser Bäume gesehen habe, auf welchen der Saft erhärtet ist.

Der Saft von Garcinia Cambogia erhärtet, wie ich aus derselben Quelle weiss, nur langsam, und unvollkommen, so dass er in dem Klima von Ceylon lange klebrig bleibt. Die mir gesendeten Proben waren bei ihrer Ankunft noch weich genug, um Eindrücke anzunehmen, wenn sie zwischen den Fingern geknetet wurden. Das Ausgeflossene bestand meist in langen, dünnen Thränen, von hellcitronengelber Farbe, geruch- und geschmacklos, ohne ausgezeichnet harziges Ansehen, sowohl äusserlich als auf dem Bruch; und gänzlich unvermögend, beim Reiben mit dem nassen Finger eine Emulsion zu bilden. Schon diese Eigenschaften würden hinreichen, um dieses Product als etwas, vom ächten Gummigutt vollkommen Verschiedenes zu bezeichnen, wenn dieser Unterschied nicht noch durch die chemische Analyse deutlicher hervortreten würde.

Da ich die Ursache seiner Weichheit in der Gegenwart eines ätherischen Oeles vermuthete, so destillirte ich 50 Grane davon mit Wasser in einem Apparate, in welchem man mit Leichtigkeit eine übergegangene Flüssigkeit noch messen konnte, die nur den vierten Theil eines Grans betrug. Nach wiederholten Rectificationen wurden endlich 6 Gran eines hellgelben flüchtigen Oels erhalten, welches einen schwachen Terbenthingeruch besass. Von einem andern Theile, der 20 Gran betrug, wurde das Harz und das ätherische Oel gleichzeitig durch

Digitized by

Aether abgeschieden. Nachher wurde beim Behandeln mit kaltem Wasser ein, mit dem Arabin in seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmender Bestandtheil, an dasselbe abgegeben, so dass nur ein wenig einer dunklen, splittrig-fasrigen Masse zurückblieb, die sichtlich nur von Rindenstücken herrührte.

Aus der Analyse ergeben sich für 100 Theile:

Harz	66,0
Arabin	14,0
Flüchtiges Oel	12,0
Rindenfaser	5,0
Verlust	3,0
	100,0

Es ist gewiss merkwürdig, dass dieser Saft, der doch offenbar ein wahres Gummiharz ist und überdiess noch eine beträchtliche Menge Gummi enthält, nichts destoweniger keine Emulsion bildet. Das Harz ist von dem des Gummigutts jedoch wesentlich verschieden, indem es in Aether und starkem Weingeist etwas weniger löslich ist, und eine sowohl an Färbung als an Intensität etwas verschiedene Farbe besitzt. Seine Farbe ist nicht pommeranzen-, sondern mehr citronengelb, und seine Auflösung ist bei weitem weniger intensiv gefärbt, als diess beim Harze von Siam- oder ächtem Ceylon-Gummigutt der Fall ist, die beide in 10 Theilen Aethers gelöst, eine ganz dunkelgefärbte Flüssigkeit gaben.

Die physiologischen Wirkungen des Gummiharzes der Garcinia Cambogia auf den thierischen Körper unterscheiden es übrigens von dem ächten Gummigutt nicht weniger, als ihre chemische Zusammensetzung und äusseren Merkmale. Ich habe über die Wirkungen dieses Harzes noch nirgends etwas angeführt gefunden, abgesehen von dem, was von dem Gummigutt gesagt worden ist, insofern

dieses damit gewöhnlich verwechselt wurde. Einige damit angestellte Versuche bewiesen jedoch, dass es keinesweges die kräftigen abführenden Eigenschaften des Gummigutts besitze. Eine Person nahm davon erst 10 und später 15 Gran mit Weinstein fein zusammengerieben ohne irgend eine Wirkung zu verspüren. Ebenso erfolglos blieb eine Dose von 8 Gran des Harzes, welches also 12 Granen des rohen Mittels entspricht, bei einem andern Individuum. Diese Mengen sind etwa das Dreifache der gewöhnlichen Gaben des ächten Gummiguttes.

Nach all diesen Thatsachen äussern und chemischen Merkmalen, und physiologischem Verhalten des Gummiharzes von Garcinia Cambogia, ist es wirklich nur einer oberflächlichen Beobachtung oder einer hypothetischen Annahme zuzuschreiben, wenn lange Zeit dieser Baum allgemein für die Mutterpflanze des ächten Gummigutts oder einer ihm analogen Substanz gehalten wurde, ja wenn diese Meinung von Einigen selbst jetzt noch gehegt wird.[1])

In den Illustrations of the Botany of the Himalayah Mountains von Röyle findet sich die Meinung ausgesprochen, dass eine Art Gummigutt auch von einer andern Species der natürlichen Familie der Guttiferae, nämlich von Xanthochymus pictorius (Illustrations etc. p. 132. Part. IV. 1834.) abstamme, und es war mir desshalb sehr viel daran gelegen, eine Probe des Saftes dieses Baumes, den ich derselben Quelle, wie meine übrigen Producte von Ceylon, verdanke, einer Untersuchung zu unterwerfen.

---

[1]) So wie Rogue, in seiner Phytographie médicale, II., 196 Paris 1821.

Digitized by Google

Schon der aus der Rinde getretene Saft dieses Baumes an und für sich ist von dem ächten Gummigutt mehr verschieden, als das Product der Garcinia Cambogia. Er bildet schmale Thränen von graugrünlicher, zuweilen auch gelbgrünlicher Farbe, welche wie Harz durchscheinend sind. Es bildet mit dem nassen Finger gerieben durchaus keine Emulsion. Es ist ziemlich hart und bei kaltem Wetter pulverisirbar.

Die Leichtigkeit, mit der es beim Erwärmen weich wird, macht einen Gehalt von ätherischem Oel wahrscheinlich. Es stand mir zu wenig von diesem Artikel zu Gebote, als dass ich diess durch den Versuch hätte bestätigen können. Derselbe Grund hinderte mich an einer genauen quantitativen Bestimmung seiner anderen Bestandtheile. Aber es ist sichtlich ein wahres Gummiharz, welches jedoch weniger Gummi als das von Hebradendron enthielt. Aether entzieht demselben ein blassgrün-gelbliches Harz, und hinterlässt eine undurchsichtige, klebrige Masse, welche von kaltem Wasser aufgeweicht und theilweise aufgelöst wird. Die wässrige Auflösung schäumt beim Umschütteln und hinterlässt beim Verdampfen eine klebrige Materie, jedenfalls Arabin, oder auflösliches Gummi.

Eine kleine Menge fasriger Verunreinigungen, und wollartiger Theilchen bleibt von beiden Auflösungsmitteln unaufgenommen zurück, $1^7/_{10}$ Gran des Gummiharzes lieferte 1,3 Harz, 0,3 Gummi, und 0,2 Faser, das ist 76,5, 17,6 und 5,9 pCt. Dieses Resultat scheint die Abwesenheit von ätherischem Oel anzudeuten, obgleich bei Anwendung einer so kleinen Menge der Substanz kein grosses Gewicht auf dieselbe zu legen ist. Immerhin reicht sie jedoch hin, um in Verein mit den äusseren Merkmalen des Gummiharzes zu zeigen, dass Xanthochymus pictorius keinen, in irgend einer wesentlichen Eigenschaft

mit dem ächten Gummigutt von Hebradendron übereinstimmenden Saft liefert.

Es bleibt uns nun noch eine vierte Pflanze übrig, von welcher man vermuthete, dass sie einen dem Gummigutt ähnlichen Saft liefere, nämlich die Garcinia pictoria. Ich war bis jetzt noch nicht im Stande, mir eine Probe davon zu verschaffen. Dr. Roxburgh führt in seiner Flora Indica an, dass, obgleich das rohe Product von einer schönern Farbe als alle übrigen Sorten zu seyn scheine, dieselbe jedoch nicht haltbar sey.[1]) Ich kann mir von einer sorgfältigen Untersuchung seiner Eigenschaften und Zusammensetzung kaum etwas anderes versprechen, als die Erfahrung, dass es, wie die beiden vorhergehenden Stoffe, die allgemeinen Eigenschaften der Gummiharze besitzt, sonst aber nur entfernt dem ächten Ceylon- und Siam-Gummigutt ähnlich genannt werden kann. —

Thee-Oel.

In der Sitzung vom 2ten Januar 1837 theilte Hr. Thomson der Königl. Gesellschaft zu Edinburg eine Note mit über ein in China zu denselben Zwecken dienendes Oel, wozu in Europa das Olivenöl benutzt wird. Aller Wahrscheinlichkeit nach stammt dieses Oel von der

[1]) Flora Indica, II. 629.

Digitized by

Thee-Pflanze, oder von einer andern Species derselben natürlichen Familie. Nach den von dem Verfasser auseinander gesetzten Gründen soll es aus den Samen zweier Species von Thea und Camelia herkommen. Dieses bisher in Europa noch unbekannte Oel ist im frischen Zustande ganz geruchlos, von blassgelber Farbe, und es setzt niemals einen Bodensatz ab. Sein spec. Gewicht ist 927 (Olivenöl hat bekanntlich 915). Es ist im Alkohol unlöslich, und sehr wenig in Aether löslich. Es brennt mit klarer Flamme, die durch ihre blendende Weisse ausgezeichnet ist. Es widersteht der Kälte etwas besser als Olivenöl. Seiner Zusammensetzung nach, besonders was das Verhältniss von Elain und Stearin betrifft, scheint es dem süssen Mandelöle sehr nahe zu stehen.

Dritte Abtheilung.

Toxicologische Chemie.

Beschreibung eines neuen Verfahrens, um kleine Quantitäten Arsenik von den Substanzen abzuscheiden, womit er gemischt ist;

von *James Marsh.* [1])

Obgleich die Methoden, wodurch man die Gegenwart kleiner Quantitäten von Arsenik in Nahrungsmitteln, im Inhalt des Magens, und in seiner Vermischung mit verschiedenen anderen thierischen und vegetabilischen Substanzen entdecken kann, in der neuesten Zeit sehr verbessert worden sind, so fehlte doch noch immer ein Verfahren, um ihn schnell und bequem in reinem Zustande auszuscheiden und dann für sich allein mit den geeigneten Reagentien untersuchen zu können. Durch dieses Verfahren sollte überdiess der Arsenik nicht nur in seinem gewöhnlichen Zustande als weisser Arsenik oder arsenige Säure leicht entdeckt und metallisch dargestellt werden können, sondern auch wenn er als vollkommene Arseniksäure oder als eine Verbindung einer dieser beiden Säuren mit Alkalien vorhanden ist. Ich vermuthete, dass sich dieser Zweck erreichen liesse, wenn man mit dem Arsenik Wasserstoffgas im Augenblicke seiner Entbindung in Be-

[1]) Edinburgh new. Philosoph. Journ. Octob. 1836; daraus in Dingler's polytech. Journal. Bd. 63, S. 448.

rührung bringt: dieses Gas müsste nämlich den Arsenik zuerst desoxydiren und sich dann mit demselben zu dem bekannten Arsenikwasserstoffgas verbinden. Wenn der Arsenik einmal in gasförmigen Zustand versetzt ist, trennt er sich (so zu sagen) freiwillig von der Flüssigkeit, worin er vorher aufgelöst war, und kann in einem gewöhnlichen Gasapparat zur weiteren Untersuchung gesammelt werden; dadurch würde natürlich das mühsame, schwierige und umständliche Verfahren, welches man gegenwärtig befolgt um den Arsenik in organischen Substanzen zu entdecken, sehr vereinfacht werden.

Ich hatte das Vergnügen, durch Versuche meine Vermuthungen bestätigt zu finden und war auf diesem Wege im Stande, nicht nur sehr kleine Quantitäten Arsenik von Gries, Suppe, Porter, Kaffee und anderen flüssigen Nahrungsmitteln abzuscheiden, sondern, indem ich den Process lange genug fortsetzte, konnte ich auch allen (?) Arsenik aus diesen Substanzen als Arsenikwasserstoffgas entfernen, welches rein oder höchstens mit überschüssigem Wasserstoffgas gemischt war.

Zündet man dieses Gas an, während es aus einer Röhre mit feiner Oeffnung in die Luft ausströmt, so wird der Wasserstoff, als der brennbarste Bestandtheil desselben, zuerst verbrennen, also Wasserdampf erzeugen, während sich der Arsenik entweder in metallischem Zustande, oder als arsenige Säure absetzt, je nachdem das Gas theilweise oder ganz mit der Luft in Berührung kommt. Hält man z. B. ein kaltes Stück Fensterglas gegen die Flamme, so wird sich sogleich eine dünne Haut von metallischem Arsenik auf dessen Oberfläche absetzen; lässt man aber die Flamme in eine an beiden Enden offene Glasröhre streichen, so wird sich letztere in Zeit von einer halben Minute innen mit einem weissen

pulverigen Sublimat von arseniger Säure überziehen. Richtet man die Flamme hingegen schief in die Röhre, so dass sie das Glas streift, so setzt sie den Arsenik zum Theil in metallischem Zustande ab. Hält man in letzterem Falle die Röhre, während sie noch warm ist, an die Nase, so bemerkt man den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch des Arseniks. Das Arsenikwasserstoffgas hat ebenfalls ganz denselben Geruch; man muss aber nur mit grosser Vorsicht riechen, weil jeder Kubikzoll desselben ungefähr einen Viertelsgran Arsenik enthält.

Der zu diesen Versuchen erforderliche Apparat (Fig. 1) ist höchst einfach; er besteht aus einer an beiden Enden offenen Glasröhre, welche etwa $^3/_4$ Zoll inneren Durchmesser hat und in Form eines Hebers *a*, *a* gebogen ist; der kürzere Schenkel ist ungefähr fünf und der längere beiläufig acht Zoll lang. Ein Sperrhahn *b*, welcher sich in eine Röhre mit feiner Oeffnung endigt, ist durch einen Kork gesteckt und mit demselben in der Oeffnung des kürzeren Schenkels der Röhre luftdicht befestigt (nöthigenfalls kann man ihn noch mit Terpenthinkitt lutiren). Um den Apparat in senkrechter Stellung zu befestigen, dient ein Holzblock *c*, welcher den unteren Theil der Stütze *d* aufnimmt, und in demselben Block befindet sich auch eine Vertiefung für den Bug der Röhre *a*, *a*. Zwei Kautschukstreifen *e*, *e* halten die Röhre fest an ihrer Stelle.

Die auf Arsenik zu untersuchende Substanz muss, wenn sie nicht in flüssigem Zustande ist, wie z. B. Brod, Pasteten etc., mit zwei oder drei Unzen reinen Wassers lange genug gekocht werden. Das so erhaltene Gemisch muss dann auf einen Filter gebracht werden, um die festeren Theile abzusondern; dicke Suppen oder den Inhalt

des Magens kann man mit Wasser verdünnen und ebenfalls filtriren; dünne Suppen, Wein, Branntwein, Bier, Kaffee, Thee und ähnliche Flüssigkeiten hingegen kann man ohne vorläufige Behandlung anwenden.

Wenn der Apparat gebraucht werden soll, senkt man ein etwa einen Zoll langes Stück von einem Glasstabe in den kürzeren Schenkel und bringt hierauf ein Stück reines Zinkblech hinein, welches etwa anderthalb Zoll lang, einen halben Zoll breit und doppelt gebogen ist, so dass es in der Röhre so lange herabsinkt, bis es durch das zuerst eingelegte Glasstück aufgehalten wird. Hierauf befestigt man den Sperrhahn, welcher mit einer Röhre mit feiner Oeffnung versehen ist, an seiner Stelle, und dreht den Griff so, dass der Hahn offen bleibt. Nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit vorläufig mit anderthalb bis drei Drachmen verdünnter Schwefelsäure (1 Säure und 7 Wasser) vermischt worden ist, giesst man davon in den langen Schenkel so lange, bis sie in dem kurzen beiläufig einen Viertelszoll unter dem Kork steht. Es erheben sich dann bald Gasblasen von dem Zink, welche aus reinem Wasserstoffgas bestehen, wenn kein Arsenik vorhanden ist; enthält die Flüssigkeit aber Arsenik in irgend einer Form aufgelöst, so wird das Gas auch Arsenikwasserstoff enthalten. Die ersten Portionen desselben lässt man entweichen, damit sie die wenige im Apparate zurückgebliebene atmosphärische Luft mit sich führen; hierauf schliesst man den Hahn, und das Gas sammelt sich nun in dem kürzeren Schenkel an, indem es die Flüssigkeit im längeren so lange hinauftreibt, bis sie in dem kürzeren unter dem Zinkstück steht, worauf alle weitere Gaserzeugung aufhört. So erhält man also eine Portion Gas, welche sich unter dem Druck einer Flüssigkeitssäule von sieben bis acht Zoll Höhe befindet:

Digitized by Google

wenn folglich der Hahn geöffnet wird, strömt das Gas mit einiger Gewalt durch die Oeffnung der Röhre auf dem Hahn, und wenn man es beim Austreten anzündet (was durch einen Assistenten schnell geschehen muss) und dann ein Stück Kron- oder Fensterglas *f* horizontal darüber hält, so dass die Verbrennung etwas verzögert wird, so setzt sich der Arsenik in metallischem Zustande auf dem Glas ab; der Sauerstoff der Luft dient nämlich während des Prozesses bloss zum Oxydiren des Wasserstoffs. Wenn kein Arsenik vorhanden ist, sieht die Flamme ganz anders aus; das Glas wird zwar im ersten Augenblick durch das neu gebildete Wasser, welches sich darauf absetzt, getrübt, in wenigen Secunden steigt aber die Hitze so, dass es vollkommen klar wird, und oft sogar in Stücke zerbricht.

Will man den Arsenik als arsenige Säure oder weissen Arsenik erhalten, so hält man eine Röhre von einem Viertelszoll oder einem halben Zoll Durchmesser (je nach der Grösse der Flamme) und acht bis zehn Zoll Länge senkrecht über den brennenden Gasstrom, so dass das Gas vollkommen verbrennen und der mit ihm verbundene Arsenik hinreichend oxydirt werden kann; die Röhre wird sich dann innen mit einer Quantität arseniger Säure überziehen, welche mit dem Arsenikgehalt der Flüssigkeit in Verhältniss steht.

Wenn man die Glasröhre unter einem Winkel von beiläufig fünfundvierzig Grad über die Flamme hält, so kann man sich auf dreierlei Art zugleich von der Gegenwart des Arseniks überzeugen; es setzt sich nämlich in dem Theil der Röhre, welche von der Flamme getroffen wird, metallischer Arsenik ab, und in kurzer Entfernung von ihm weisser Arsenik oder arsenige Säure; an jedem

Digitized by Google

Ende der Röhre, womit der Versuch gemacht wurde, kann man überdiess den Knoblauchgeruch bemerken.

So wie das während der Operation erzeugte Gas verzehrt wird, fällt die saure Mischung in den Schenkel der Röhre zurück, und kommt also wieder mit dem Zink in Berührung, worauf man bald einen neuen Gasvorrath erhält; wird dieses Gas nach einer der oben angegebenen Methoden geprüft, so zeigt es sich ebenfalls arsenikhaltig, und dieser Prozess kann so öft, als es nöthig ist, wiederholt werden, bis endlich das Gas nur noch aus reinem Wasserstoff besteht.

Wenn man in diesem Apparate gewisse gemischte oder zusammengesetzte Flüssigkeiten, besonders Wein, Bier, Kaffee, Thee, Suppe, den Mageninhalt, überhaupt irgend eine schleimige oder eiweisshaltige Mischung behandelt, so sammelt sich eine grosse Menge Schaum oben in der Röhre, wodurch das Ausströmen des Gases verhindert werden kann. Damit dieses entweder gar nicht oder doch nur in geringem Grade Statt finden kann, streiche ich den kurzen Schenkel des Apparates innen mit Oel oder Talg aus, ehe ich die zu untersuchende Substanz hineinbringe, oder ich giesse auch einige Tropfen Alkohol oder Baumöl auf deren Oberfläche, ehe ich den Sperrhahn mit seinem Zugehör einsetze. Die Röhre mag übrigens anfangs noch so viel Schaum enthalten, so wird nach einer bis zwei Stunden ihr Inneres klar geworden seyn, indem die Blasen bersten, und zwar ohne dass dadurch die Resultate im Geringsten afficirt werden.

Wenn nur eine sehr geringe Menge Arsenik vorhanden ist, ist es überhaupt sehr vortheilhaft, den Wasserstoff nicht zu schnell sich entwickeln zu lassen, damit er Zeit hat, den Arsenik aufzunehmen.

Digitized by Google

Ein dünner Glastrichter lässt sich gut benutzen, wenn man einen Ess- oder Theelöffel voll Substanz zur Untersuchung bekommen kann. In diesem Falle füllt man die Röhre zum Theil mit gewöhnlichem Wasser und lässt Raum genug für die zu untersuchende Substanz; ein Stück Zink wird mit einem Fadem oder Draht an dem Kork angehängt, so dass es sich in der Achse der Röhre befindet; und die zu untersuchende und vorläufig mit verdünnter Schwefelsäure vermischte Flüssigkeit wird sodann durch den Trichter vorsichtig in die Röhre gegossen, so dass sie den Zink umgiebt und so wenig als möglich mit dem unter ihm befindlichen Wasser vermischt wird; endlich befestigt man den Sperrhahn mit seinem Zugehör in der Mündung der Röhre. Das Gas entbindet sich dann wie vorher, und man operirt auch ganz auf dieselbe Art damit.

Ich muss hier das Verfahren beschreiben, welches ich nach jeder Operation befolge, um mich zu überzeugen, dass kein Arsenik innen an der Röhre oder an dem Kork und seinem Zugehör zurückgeblieben ist, ehe ich meinen Apparat zu einem anderen Versuche wieder anwende. Es ist folgendes: nachdem ich den Apparat mit reinem Wasser ausgewaschen habe, bringe ich ein Stück Zink hinein und fülle ihn bis auf einen halben Zoll von der Mündung des kurzen Schenkels mit Wasser; dann giesse ich zwei Drachmen verdünnte Schwefelsäure hinein und befestige den Sperrhahn und Kork an ihrer Stelle; es wird in diesem Falle wie zuvor Wasserstoffgas frei und füllt die Röhre. Zündet man nun das Gas, welches nach geöffnetem Hahn ausströmt, an, und hält wie zuvor ein Stück Fensterglas darüber, so wird sich Arsenik auf dem Glas absetzen, wenn solcher zurückgeblieben ist; in diesem Falle muss diese Operation so oft wiederholt

werden, bis das Glas nach der Einwirkung des Gases vollkommen rein bleibt.

Wenn ich von der verdächtigen Mischung zwei bis vier Pinten (zu circa $1^{1}/_{4}$ Pf. Wasser) anzuwenden Gelegenheit habe, bediene ich mich des in Fig. 2 abgebildeten Instrumentes, welches in der Hauptsache mit den bekannten Zündmaschinen übereinstimmt, wobei ein Wasserstoffgasstrom durch Platinschwamm entzündet wird. Das äussere Gefäss *a*, welches ich anwende, fasst voll vier Pinten; der Sperrhahn lässt das Gas senkrecht durch eine Oeffnung austreten, welche zwei- bis dreimal weiter als an den käuflichen Zündmaschinen ist; an dem Kork des Sperrhahns *b* ist ein Faden oder Draht befestigt, um ein Stück Zink *c* in der Glasglocke aufhängen zu können.

Mit einem Instrument dieser Art habe ich aus einer Mischung, welche einen Gran Arsenik in achtundzwanzig tausend Gran Wasser (oder vier Imperialpinten) aufgelöst enthielt, über hundert deutliche Krusten von metallischem Arsenik erhalten.

Aehnliche Resultate wurden mit vollständigem Erfolg mit drei Pinten sehr dicker Suppe, eben so viel Portwein, Porter, Thee, Kaffee etc. erhalten. Es ist jedoch zu bemerken, dass ich den Prozess hiebei nur langsam vorschreiten liess, und dass die Mischung erst nach mehreren Tagen aufhörte, Anzeichen der Gegenwart von Arsenik zu geben; auch wurde von Zeit zu Zeit eine viel grössere Menge Zink und Schwefelsäure angewandt als bei dem kleinen Röhrenapparate, weil die Menge der Substanz bei dieser Operationsweise ebenfalls viel beträchtlicher war.

Mit dem kleinen Apparate erhielt ich deutliche metallische Krusten, wenn ich auch nur einen Tropfen von Fowler's Arsenikauflösung anwandte, obgleich ein solcher nur den 120sten Theil eines Grans enthält.

Im künstlichen Operment und Realgar, in Scheele's Grün, und im Schwefelantimon lässt sich die Gegenwart des Arseniks durch mein Verfahren leicht nachweisen, wenn man auch nur einen halben Gran von irgend einer dieser Verbindungen anwendet.

Die Apparate, welche ich oben beschrieben habe, ziehe ich allen anderen vor; im Falle der Noth kann man sich jedoch noch viel einfacherer bedienen, z. B. einer Arzneiphiole, welche zwei Unzen Wasser fasst, mit einem thönernen Pfeifenrohr etc.

Endlich muss ich noch bemerken, dass nicht selten im Handel Zink vorkommt, welcher an und für sich schon Arsenik enthält und daher bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Arsenikwasserstoffgas liefert. Desswegen muss man sich vor Allem von der Reinheit des bei diesen Proben anzuwendenden Zinks versichern; diess ist aber sehr leicht, denn man braucht nur ein Stückchen davon mit etwas verdünnter Schwefelsäure in den Apparat zu bringen und das entbundene Gas über dem Hahn anzuzünden; wenn es auf der Glasplatte keine metallische Haut und in der offenen Glasröhre keinen Sublimat von weissem Arsenik absetzt, ist der Zink als hinreichend rein und brauchbar zu betrachten [1]).

---

[1]) Sehr häufig enthält aber auch die im Handel vorkommende (englische) Schwefelsäure Arsenik und man darf daher zu diesen Versuchen nur rectificirte Säure anwenden oder man muss zuvor das Wasserstoffgas, welches sie nach der Verdünnung mit reinem Zink entbindet, auf einen Arsenikgehalt probiren. In der neuesten Zeit hat man bekanntlich im Phosphor, der Phosphorsäure und vielen anderen Säuren und Salzen, die mittelst (englischer) Schwefelsäure bereitet und zu Arzneien benutzt werden, Arsenik gefunden, was allerdings von Einfluss auf die Gesundheit seyn muss.

Die neue Methode, die arsenige Säure dadurch zu entdecken, dass man sie in Arsenikwasserstoffgas verwandelt und den bei dessen Verbrennung sich absetzenden Arsenik auffängt, ist nicht nur die eleganteste, sondern auch die empfindlichste aller bisher bekannt gewordenen. Hr. Herapath, welcher sich viel mit der Untersuchung vergifteter Substanzen beschäftigt hat, schlägt im Magazine of popular Science, Dec. 1836 vor, anstatt der Glasplatte zum Abkühlen der Flamme und Auffangen der Kruste ein Glimmerblatt anzuwenden, mit drei Tropfen Wasser an verschiedenen Stellen auf einer seiner Oberflächen; wenn man die Flamme unter einen dieser Tropfen spielen lässt, so erhält die Verdampfung des Wassers diesen Theil kalt und die Kruste wird dicker, während man zugleich der Gefahr des Zerspringens überhoben ist; kehrt man dann die Platte um und hält die Tropfen einen nach dem anderen in geringer Höhe über die Flamme, so werden sie zu Auflösungen von arseniger Säure, welche man mit den geeigneten Reagentien prüfen kann; bei quantitativen Versuchen kann man die Producte der Flamme in einer grossen Kugel verdichten, die arsenige Säure dann auflösen und durch Schwefelwasserstoff fällen.

Man sollte glauben, dass wenn die Kenntniss dieser empfindlichen und untrüglichen Probe auf Arsenik allgemein bekannt wäre, gar kein Versuch einer heimlichen Vergiftung mehr gemacht würde.

Zusätze.

Die von **Marsh** angegebene Methode, den Arsenik unmittelbar in regulinischen Zustand aus jeder Flüssigkeit auszuscheiden, ist vollkommen begründet, und die Sache ist in der That zu überraschend, als dass ihre Bestätigung auch durch andere Beobachter nicht wünschenswerth wäre. Die beschriebenen Versuche sind auf's genauste wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden worden. Ich theile hier die dabei anderweitig gemachten Erfahrungen mit.

Wenn in einer Flüssigkeit irgend eine Verbindung von Arsenik im aufgelösten Zustande befindlich ist, so wird dieselbe wenn in der Flüssigkeit eine Wasserstoffgasentwickelung durch Zink und eine verdünnte Säure angeregt wird, zersetzt, der Arsenik ausgeschieden, und in Verbindung mit dem zugleich entwickelten Wasserstoffgas als Arsenikwasserstoffgas weggeführt, welches sich leicht erkennen lässt. Der erste rohe Versuch zeigt diess auf's auffallendste. Bemerkenswerth sind die Veränderungen, die in der brennenden Flamme vor sich gehen.

1) Ich veranlasste eine lebhafte Wasserstoffgasentwickelung mit ganz reinen Materien, indem ich einige Zinkblechrollen in ein Trinkglas legte, darauf die Säure goss, und nun einen in eine feine Spitze ausgezogenen Trichter wie in Fig. 3 darüber setzte. Das entzündete Gas zeigte die durchaus matt leuchtende Flamme, und beschmutzte eine daran gehaltene Porcellanscherbe gar nicht. Ohne die Flamme auszulöschen, wurden einige Tropfen von einer sehr verdünnten Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure in die äussere Flüssigkeit gegossen und der Trichter etwas gelüftet; in demselben Momente

wurde die Flamme hellblau; dicke Dämpfe von arseniger Säure wirbelten aus der Flamme empor, und eine in die Flamme gehaltene Porcellanscherbe wurde mit einem sehr starken Arsenikanflug belegt, so dass man durch blosses Bewegen der Porcellanscherbe oder eines Tellers in wenigen Secunden eine Fläche so gross wie die offene Hand schwarz färben kann. Wenn die Quantität der arsenigen Säure so bedeutend ist, z. B. $^1/_{1000}$ der Flüssigkeit, so ist die ganze Flamme hellblau, und lässt man dieselbe längere Zeit gegen dieselbe Stelle des Porcellans anfliegen, so wird die Arsenik-Kruste so dick, dass sie sich krümmt und ablöst.

2) Es wurde nun die Flüssigkeit ausgegossen, die Zinkrollen mit reichlich darüber fliessendem Wasser gewaschen, und in demselben Apparate mit neuer reiner Säure übergossen. Das entzündete Gas brannte noch blau, zeigte einen bedeutenden Arsenikgehalt. Selbst als nochmal reine Säure darauf gegeben wurde, blieben sehr starke Reactionen auf Arsenik, und es geht daraus hervor, *dass man zur Anstellung des Versuches Zink anwenden muss, welcher noch nie zum gleichen Zwecke gedient hat.*

3) Von allen Methoden, den Arsenik in der Flamme zu erkennen, ist das Darüberhalten eines Stückes Porcellans oder einer emaillirten Ofenkachel bei weitem die vorzüglichste, und besser als Glas oder Glimmer, welche wegen ihrer Durchsichtigkeit sehr feine Nuancen gar nicht erkennen lassen, die auf dem weissen Grunde noch stark hervortreten.

4) Wenn der Arsenikgehalt der Flüssigkeit abnimmt und nur mehr $^1/_{8000}$ bis $^1/_{10000}$ der Flüssigkeit beträgt, so ist die ganze Flamme nicht mehr gefärbt, sondern nur ihre Spitze. Die unteren $^3/_4$ gleichen einer reinen Wasserstoffflamme, während die Spitze grünlichgelb leuchtet

und undurchsichtig ist. Hält man das Porcellan in den leuchtenden Theil der Flamme, so hört das Leuchten auf und der abgekühlte Arsenik setzt sich fest. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass diese Verbrennung mit jener des ölbildenden Gases ganz analog ist, wo die ausgeschiedene Kohle erst am Umfang verbrennt, oder durch einen kalten Körper als Russ erhalten werden kann. Ebenso verbrennt auch der Arsenik, wenn er nicht aufgefangen wird, zu arseniger Säure, die sich auch um die äusseren Ränder des Arsenikanfluges ansetzt.

Die Veränderung der Farbe ist so markirt, dass wenn man sie einmal beobachtet hat, man unmittelbar aus dem Ansehen der Flamme die Gegenwart des Arseniks erkennt, die dann durch die Porcellanscheibe bestätigt wird.

5) Arseniksäure wird auf dieselbe Weise reducirt wie die arsenige Säure; natürlich auch die arseniksauren Salze. Ein Splitterchen arseniksaures Natron in eine aus reinen Stoffen entwickelte Wasserstoffgasflamme, brachte augenblicklich die hellblaue Flamme und den schwarzen Anflug hervor.

6) Reines Zink, mit einer wässrigen Auflösung von arseniger Säure gekocht, bekömmt braune Flecken, und überzieht sich zuletzt mit einer immer dunkler werdenden dünnen Schichte von metallischem Arsenik. Diese Zinkstreifen, mit reinem Wasser abgewaschen und mit reiner Salzsäure zur Gasentwickelung angeregt, geben eine arseninkhaltige Flamme. Es erklärt sich durch diesen Versuch leicht, warum man das Zink nicht zweimal zu demselben Versuche anwenden kann.

7) Arseniksäure und Zink entwickeln sogleich Arsenikwasserstoff, und der Zink überzieht sich mit einer

Digitized by Google

schwarzen pulverigen Schichte, die sich leicht abkratzen lässt und Arsenik enthält.

8) Um den Grad der Empfindlichkeit dieser Reaction stufenweise zu verfolgen, wurden verschiedene Versuche angestellt. 10 Grane reiner arseniger Säure wurden in kohlensaurem Kali gelöst, und bis zu 10 Drachmen mit Wasser verdünnt, so dass die Drachme 1 Gran arseniger Säure enthielt.

a) Eine Drachme dieser Auflösung, also 1 Gran arseniger Säure in 6 Unzen verdünnter Säure (ganze Verdünnung 2880fach) gab eine ganz blaue Flamme, und sehr starken Anflug von Metall.

b) $^1/_2$ Gran arseniger Säure in 8 Unzen schwacher Säure (Verdünnung 7680fach) gab eine noch schwach bläuliche Flamme, aber einen noch sehr starken Anflug auf dem Porcellanteller.

c) Eine Drachme obiger Flüssigkeit bis zu 2 Unzen mit Wasser verdünnt, davon eine Drachme (also $^1/_{16}$ Gran Arsenik) mit 4 Unzen verdünnter Säure versetzt, demnach in 30720facher Verdünnung, gab eine noch immer sichtbare bläuliche Flamme, und ziemlich starken Anflug.

d) $^1/_2$ Drachme der obigen Flüssigkeit (8), welche also $^1/_2$ Gran arseniger Saure enthielt, mit 2 Pfund Wasser verdünnt, und 2 Unzen dieser Flüssigkeit mit 1 Unze Salzsäure versetzt, also in mehr als 40000-facher Verdünnung, gab einen noch deutlichen schwarzgrauen Anflug und zwar an so vielen Stellen als man wollte.

e) 1 Drachme der verdünnten Flüssigkeit aus d) mit verdünnter Säure bis zu 2 Unzen ergänzt, also im Ganzen in 491520facher Verdünnung, zeigte auf einer blendend weissen Emaille eben noch einen

Digitized by Google

gelben Flecken, der auf Gas gar nicht mehr zu erkennen war. Längere Zeit auf dieselbe Stelle geleitet, gieng das helle Gelb in ein etwas tieferes, dann aber unmittelbar in lichtes Grau über.

Die halbmillionfache Verdünnung scheint demnach die Grenze der sicheren Reaction bei dieser Methode zu seyn, und in der That ist die Empfindlichkeit so ganz enorm, dass man die grösste Vorsicht gebrauchen muss, um nicht durch Reste eines vorhergehenden Versuches getäuscht zu werden. Es wurden desshalb bei jedem einzelnen Versuche neue Zinkstücke gebraucht, und die Gefässe auf das sorgfältigste gereinigt, und dazwischen einigemal Versuche mit ganz reinen Stoffen gemacht, um sich der Zuverlässigkeit der Angaben zu versichern. Sowohl die angewandte Schwefelsäure-Salzsäure und Zink waren vollkommen arsenikfrei.

Diese Methode von Marsh macht in der That Epoche in der Geschichte der Ermittlung des Arseniks, und alle früheren Methoden fast überflüssig. Wir besitzen Verfahrungsarten genug, den Arsenik regulinisch aus seinen Verbindungen darzustellen, wenn man diese einmal isolirt hat, aber gerade hierin lag die Schwierigkeit. Diese, so wie alle anderen, sind aber auf einmal gehoben. Das Kochen der meistens schon halbfaulen Magen und Gedärme, das langweillige Filtriren der Flüssigkeiten, das durch die Schleimigkeit der Flüssigkeiten oft unausführbare Trennen des gefällten Schwefelarseniks, und nun die fernere Behandlung des mit thierischen Stoffen vermengten Niederschlags, alles fällt eben zusammen weg. Man bringt das corpus delicti in eine gewöhnliche Glasbouteille, setzt Salzsäure hinzu, und erwärmt eine zeitlang damit, um etwaige feste Verbindungen des Arseniks zu lösen, wirft einige Stücke Zink hinein, und entzündet das Gas;

so erhält man in einigen Augenblicken eine so bestimmte Antwort, als es sonst nach wochenlangem Experimentiren kaum möglich war. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass man um keine Explosion zu erfahren, die bekannten Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht lassen darf. Da es wünschenswerth ist, das Gas bald entzünden zu können, so füllt man das Entwickelungsgefäss ziemlich voll mit der Flüssigkeit.

Die beiden sichersten Kennzeichen des Arseniks, ein flüchtiger metallischer Körper von besonderem Ansehen, und der eigenthümliche Geruch desselben, treten augenblicklich auf und begründen die vollkommenste Ueberzeugung. Eine Untersuchung auf Arsenik kann nun eben so leicht von jedem ausgeführt werden, als sie sonst den Chemikern allein möglich war; sie erfordert so viele Minuten als sonst Tage.

Der Arsenikanflug ist nicht zu verwechseln mit den schwarzen scharfabgegränzten Pünktchen und Flecken, welche sich bei der heftigen Auflösung des Eisens und anderer Metalle in Säuren an die Porcellanscherbe ansetzen.

Die Methode lässt sich auch zur Entdeckung des Arseniks in festen Stoffen anwenden. Man sucht nun dieselben zuerst in Auflösung zu bringen, in der Art, dass aber keine Wasserstoffentwickelung statt findet.

Antimon oder Schwefelantimon werden zuerst mit Salpetersäure oxydirt, die abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur Zerstörung aller Salpetersäure erhitzt und nun in einem Apparate (z. B. Fig. 3) einer schon thätigen Wasserstoffentwickelung zugesetzt, wobei sich das Resultat sogleich zeigen wird.

Was die Apparate betrifft, in denen man diese Versuche am bequemsten anstellt, so genügt eigentlich schon

jedes Arzneiglas mit einem Stöpsel versehen, worin eine in eine feine Spitze sich endigende Glasröhre angebracht ist. Bequemer zum Entleeren und Reinigen ist der Apparat in Fig. 3 mit Glas und Trichter, dessen Ende in eine Spitze ausgezogen ist. Beide Apparate erfordern eine so heftige Gasentwickelung, dass das Gas mit einer Flamme brennt; um jedoch bei einer langsameren Entwickelung das Gas eine Zeitlang anzusammeln, dienen sehr gut die 2 von Marsh angegebenen Apparate Fig. 1 und 2. Das Erforderniss eines luftdicht schliessenden Sperrhahnes beschränkt jedoch ihre Anwendung. Um diesen Sperrhahn entbehren zu können, habe ich einen Apparat construirt, welcher dieselbe Dienste leistet, wie eine mit einem Hahn versehene Wasserstoffgaslampe und welche leicht aus Gläsern, die in jedem Laboratorium vorhanden sind, zusammengestellt werden kann. In seiner einfachsten Form zeigt in Fig. 4, bestehend aus einem Cylinderglas, dem Ständer mit Bleiklotz und Quecksilbernäpfchen, und dem Glasbehälter Fig. 6, aus einem passenden Glase, dessen Boden abgesprengt ist.

Die nähere Beschreibung des Apparates ist in der letzten Abtheilung dieses Heftes mitgetheilt.

F. M.

Die Empfindlichkeit der angegebenen Methode, den Arsenik in einer Flüssigkeit, worin er als arsenige Säure enthalten ist, zu entdecken, übersteigt in der That beinahe jede Vorstellung. Die Flamme von Wasserstoffgas, welches sich bei Berührung von Zink mit Salzsäure entwickelte, der man $^1/_2$ Milligram arseniger Säure zugesetzt

hatte, überzog auf einem glatten reinen Porcellanplättchen eine Fläche von einem halben Quadratzoll mit einem spiegelblanken schwarz metallischen Anflug von Arsenik. Es versteht sich von selbst, dass man sich vor Anwendung dieser Methode von der völligen Abwesenheit des Arseniks in den dazu angewendeten Materialien Gewissheit verschaffen muss; jedem Versuch muss die Prüfung des Zinks und der Säure vorhergehen; sie kann natürlich auf demselben Wege geschehen, und eins oder das andere muss also verworfen werden, wenn die Flamme des Gases, was sich bei ihrer Berührung entwickelt, Porcellan schwärzt.

Man könnte sich übrigens höchst nachtheiligen Täuschungen aussetzen, wenn sich in der Flüssigkeit, die man auf Arsenik prüft, fremde Metalle befinden. Löst man z. B. reines Eisen in Salzsäure auf und lässt die Flamme des sich entwickelnden Wasserstoffgases auf eine Porcellanfläche strömen, so wird diese stets mit einem starken schwarzen Anflug bedeckt, den man in Gefahr kommen könnte, für Arsenik zu halten, obwohl er nichts anders als metallisches Eisen ist. Durch die Gasentwickelung werden nämlich unendlich feine Tröpfchen der Auflösung mit fortgerissen und das darin enthaltene Eisenchlorür wird in der Flamme reducirt, es setzt sich auf dem Porcellan metallisches Eisen an, was zum Theil an dem Rand der Flamme zu Eisenoxydoxydul verbrennt; der Arsenikanflug lässt sich übrigens hiervon leicht unterscheiden: er verschwindet sogleich, wenn man ihn mit einem Tropfen Salpetersäure oder Schwefelammonium befeuchtet, während der Eisenanflug von der Salpetersäure nicht angegriffen und von dem Schwefelammonium schwarzgrün gefärbt wird. Diese Erscheinung zeigt sich selbst dann noch, wenn das Gas durch eine

12 Zoll lange, mit Kalihydrat in groben Stücken angefüllte weite Glasröhre geleitet wird. Einigermaassen sicherer wird die Probe, wenn man das Gas durch eine lange mit lockerer Baumwolle gefüllte Röhre gehen lässt. Alle schweren Metalle, unter ihnen namentlich Antimon, verhalten sich wie das Eisen, wenn es den Auflösungen beigemischt ist.

Vollkommen zuverlässig wird die Marsh'sche Methode, wenn man das Wasserstoffgas, was sich aus einer Flüssigkeit entwickelt, die arsenige Säure enthält, durch eine linienweite Röhre von schwerschmelzbarem Glase leitet, und eine Stelle derselben, etwa 2 Zoll vor der Oeffnung, wo das Gas ausströmt, durch eine Weingeistlampe zum Glühen bringt; man sieht allen Arsenik dann ausserhalb des glühenden Theils der Röhre als schwarzmetallisch glänzenden Ring sich anlegen; man hat nicht nöthig, die Gasentwickelung zu stürmisch zu machen, was sonst geschehen muss, um der Flamme eine gewisse Grösse zu geben; es ist im Gegentheil um so besser, je langsamer die Entwickelung statt findet. Man hat hierbei den besonderen Vortheil, dass die übergerissenen Theile fremder Metalle innerhalb des glühenden Theils reducirt werden, wo sich dann die Metalle als schwarze Ringe absetzen, welche durch schwache Glühhitze nicht wie das Arsenik weggetrieben werden können.

Ich habe einige Versuche angestellt, um das Arsenik aus dem Schwefelarsen auf eine ähnliche Weise zu reduciren, und sehr befriedigende Resultate erhalten. Alle Chemiker stimmen darin überein, dass die Abscheidung des Arseniks aus einer sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff am zuverlässigsten und vollkommensten geschieht, da namentlich nach der Methode von Val. Rose beim Kochen thierischer Materien eine Ammoniakbildung

nie vermieden werden kann. Beim Sättigen des Alkalis mit Salzsäure bildet sich stets Salmiak, welcher die Fällung der arsensauren Kalksalze, wie man weiss, verhindert. Wenn man also, nach der Berzelius'schen Methode, aus einer solchen Flüssigkeit einen Schwefelniederschlag erhalten hat, so besteht die zu lösende Aufgabe nun darin, dass man aus demselben Arsenik mit allen seinen Eigenschaften zu erhalten sucht.

Wenn man diesen Niederschlag in Kalilauge auflöst, und der Flüssigkeit essigsaures Bleioxyd zusetzt, mit der Vorsicht, dass stets Alkali im Ueberschuss bleibt, so tritt der Schwefel des Arsensulfürs an das Blei, und aller Arsenik findet sich in der Auflösung als arsenige Säure. Man muss so lange von dem Bleisalze zusetzen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr giebt, d. h. bis alles Schwefelarsenik die erwähnte Zersetzung erlitten hat. Wird nun diese Flüssigkeit, ohne sie von dem Schwefelblei zu befreien, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, ein Zinkstreifen hineingelegt, und das sich entwickelnde Wasserstoffgas langsam durch eine enge, an einer Stelle glühende Glasröhre geleitet, so bleibt der charakteristische Anflug des Arseniks als schwarz metallischer Ring in dem kalten Theil der Röhre niemals aus. Diese Probe giebt selbst mit $^1/_2$ Milligramm Schwefelarsenik noch ein zuverlässiges Resultat. Auf diesem Wege bleibt übrigens stets in der Flüssigkeit bei dem Zinke eine gewisse Quantität Arsenik zurück, welcher natürlich dieser Reaction entgeht. Als eine ganz zuverlässige Methode glaube ich, den Resultaten nach, die sie mir geliefert hat, in den meisten Fällen die folgende empfehlen zu können. Man löst den Schwefelniederschlag in Kalilauge, (ist seine Quantität so geringe, dass das Schwefelarsenik von dem Filter nicht

abgelöst werden kann, so übergiesst man das Filter mit Kalilauge) und setzt dieser Auflösung so lange salpetersaures Silberoxyd hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit durch Essigsäure keinen gelben Niederschlag mehr fallen lässt; stets muss hierbei Kali im Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhanden seyn. Hierbei entsteht unlösliches Schwefelsilber, alles Arsenik bleibt in der Flüssigkeit, als arsensaures Kali aufgelöst, man übersättigt sie nun schwach mit Salzsäure, scheidet sie alsdann durch Filtriren von dem Schwefel- und Chlorsilber, erhitzt sie zum Sieden, um die freie Kohlensäure zu entfernen und übersättigt sie alsdann mit Kalkwasser. Der Niederschlag ist arsensaurer Kalk, den man scharf trocknet, mit ausgeglühtem Kohlenpulver mengt, und auf die bekannte Weise reducirt.

Anstatt die etwas saure Flüssigkeit mit Kalkwasser zu fällen, kann man sie auch geradezu zur Trockne im Wasserbade abdampfen, den Rückstand mit Kohle mengen und durch Glühen das Arsenik daraus erhalten. Anstatt des salpetersauren Silberoxyds lässt sich mit denselben Resultaten salpetersaures Kupferoxyd benutzen, nur muss man alsdann vor der Sättigung mit Salzsäure das Schwefelkupfer und Kupferoxyd abfiltriren.

J. L.

Vierte Abtheilung.

Apparate. Miscellen.

Wasserstoffgaslampe ohne Hahn;

von *F. Mohr.*

(Mit Abbildung auf Tafel II. Fig. 4 bis 8.)

Zu vielen chemischen Versuchen bedarf man einer Wasserstoffgasentwicklung, z. B. zur Reduction von Metalloxyden und Schwefelmetallen (des Schwefelarseniks), um sich fein vertheiltes metallisches Kupfer darzustellen, um leicht oxydable Stoffe in einer sauerstofffreien Atmosphäre abzudampfen u. drgl. Nichts ist dabei angenehmer als eine gleichförmige ruhige Gasentwicklung, die man in jedem Augenblicke reguliren und ganz aufhören machen kann, ohne dass sich darum der einmal in der Säure befindliche Zink vollkommen auflöst, oder das schon entwickelte Gas unbenutzt verloren gienge. Eine Wasserstoffgaslampe nach einem der bekannten Principien construirt, an der statt der feinen Oeffnung ein etwas weiteres Rohr sich befindet, leistet diese Dienste vortrefflich; allein da man mehrere dieser Apparate in verschiedenen Dimensionen bedarf, und die dabei unentbehrlichen luftdicht schliessenden Hähne nicht leicht in der passenden Form zu haben sind, so habe ich gesucht, den ganzen Apparat so zu construiren, dass man ihn aus Theilen, die in allen chemischen Laboratorien sich vorfinden, zusammenstellen kann. Eine Anwendung desselben

Apparates zur Entdeckung des Arseniks nach **Marsh's** Methode ist schon oben (S. 223) angedeutet worden.

Bei dieser Construction wird der luftdichte Schluss statt durch einen Hahn, durch eine Glasröhre bewirkt, die mit ihrem untern Ende in ein Quecksilbernäpfchen eintaucht.

Fig. 4 zeigt den zusammengestellten Apparat, bestehend aus einem Cylinderglase, dem Zinkträger Fig. 5, und dem Gasbehälter Fig. 6.

Fig. 5 ist ein runder Bleiklotz, welcher der Messingstange zum Fuss dient. Letztere hat in einiger Höhe, die jedenfalls über dem untersten Rande des Gasometers seyn muss, einen Querdraht, auf welchen der mit einem Loche gegossene Zinkkolben, oder bei Arsenikermittelungen das kleine gewundene Zinkblechröllchen, aufzusitzen kommt. Oben trägt der Messingstab ein Schälchen, welches mit einer hohlen Hülse über den Messingdraht greift, und sich festsetzt; in dem Schälchen sitzt das Quecksilbernäpfchen, welches leicht aus dem zugeschmolzenen Ende einer etwas weiten Glasröhre abgesprengt wird.

Der Gasometer ist ein passendes Glas, dessen Boden abgesprengt ist; durch den Kork geht eine Glasröhre, die aussen in eine feine Spitze ausgezogen und unten so weit ist, dass Quecksilber von selbst aus der Röhre ausfliesst. Stellt man nun den Gasometer so, dass das untere Ende der Glasröhre ins Quecksilber taucht, so ist der Gasometer geschlossen; fasst man denselben am Halse an, und hebt ihn aus dem Quecksilber, so laufen die wenigen Tropfen Quecksilber aus, und das Gas entweicht durch die Röhre. Durch das blosse Niedersetzen wird er von neuem geschlossen. Es bedarf kaum erwähnt zu werden, dass nun die Säure von selbst an den Zink steigt, und ebenso beim Verschliessen wieder herabgedrückt

wird. Der Gasometer wird freilich in den meisten Fällen, wenn er mit Gas gefüllt ist, schwimmen; es bleibt dann jedem überlassen, den Hals desselben durch irgend etwas zu beschweren.

Etwas niedlicher und besser ist die Vorrichtung, wie sie in Fig. 7 abgebildet ist. Ein Deckel von Messingblech ist mit zwei angelötheten Ringen versehen, von denen der äussere die Stellung im Cylinder bedingt, und der innere zum Ankitten eines Lampenglases dient. Die Glasröhre steckt in einem Korke, der durch ein passendes Loch des Deckels geht, oder auf eine andere Weise darin luftdicht befestigt ist. Alles Uebrige wie oben.

Um die zum Niederhalten des Deckels nöthige Schwere hervorzubringen, kann man den Zwischenraum der beiden Ringe mit Blei ausgiessen.

Eine für chemische Vorlesungen sehr bequeme Wasserstoffgasentwicklung ist in Fig. 8 abgebildet. Zum Verständniss der Abbildung braucht nur bemerkt zu werden, dass in der Mitte des Korkes ein dicker glatter Messingdraht, oben mit einem Ringe zum Anfassen versehen, eingebracht ist, der sich, mit etwas Talg bestrichen, leicht und luftdicht in einem Loche auf- und abschieben lässt.

Er trägt unten einen Zinkkolben, der, auf die abgezeichnete Weise befestigt, durchaus nicht rütteln und das Gefäss in Gefahr setzen kann. Das Glas ist mit einer ziemlich starken Salzsäure gefüllt. Sie eignet sich besser als Schwefelsäure dazu, weil der Chlorzink nicht krystallisirt, die Auflösung heftiger und auch die Salzsäure wohlfeiler ist.

Stehen die Apparate zu einem Versuche zusammen, so drückt man nur die Messingstange nieder, um den Wasserstoffgasstrom zu entwickeln. Taucht man mehr oder weniger ein, so erhält man auf der grössern oder

Digitized by Google

kleinern Fläche des Angriffs einen Strom von beliebiger Stärke. Da die Auflösung oben in der Säure statt findet, so senkt sich das gebildete Chlorzink nach unten, und es tritt immer neue Säure an das Zink, wodurch die Entwicklung sehr gleichmässig bleibt. An dem Durchgehen der Blasen im Waschgefässe, welches man mit Aetzkali füllen kann, sieht man, ob der Strŏm stark oder schwach ist; man hilft in jedem Falle durch Einsenken oder Ausziehen des Zinkkolbens. Beim Unterbrechen des Versuchs zieht man den Zinkkolben ganz heraus. Der über der Säure befindliche Raum bleibt eine Zeitlang mit reinem Gase gefüllt, doch nicht für immer, wegen der Dispersion der Gase, die jeder Kork zuletzt gestattet. Das Ersetzen der Stoffe geht, wie man sieht, sehr leicht; Zink und Säure werden bis auf den letzten Gran verbraucht, und der Apparat steht immer zum Gebrauche fertig da, was eine grosse Bequemlichkeit ist.

Der englische Blasebalg.

(Mit Abbildung auf Tafel II. Fig. 9 und 10.)

Ein sehr bequemes Instrument zum Anfachen von Feuer in chemischen Laboratorien ist der englische Blasebalg mit Ventilatorprincip. Er unterscheidet sich wesentlich von dem gemeinen ledernen Blasebalg sowohl seiner Construction als seiner Wirkung nach. Der Luftstrom wird in demselben durch ein Schaufelrad in Bewe-

gung gesetzt, welches sich mit grosser Geschwindigkeit um seine Achse dreht, und dadurch eine Luftmasse in centrifugaler Bewegung von der Mitte nach dem Rande zu hinwirft. Während der gemeine Blasebalg stossweise bläst, und beim Oeffnen immer eine Zeitlang nicht arbeitet, beim Zudrücken aber mit grosser Gewalt Staub und Kohle in die Höhe wirbelt und dadurch offenstehende Flüssigkeiten und Gefässe verunreinigt, treibt der englische Blasebalg mit mässiger Heftigkeit und ganz gleichförmigem ununterbrochenem Strome eine sehr grosse Luftmasse vorwärts, welche nicht nur local wirkt, sondern die ganze Oberfläche eines ausgebreiteten Feuers gleichmässig trifft. Besonders eignet er sich dazu, ein langes Feuer in einem Röhrenofen im letzten Moment gleichförmig bis zu der Temperatur zu steigern, welche der Versuch verlangt, oder die Röhren aushalten.

Im kleinen Maasstabe ist es ein sehr handliches bequemes Instrument, im grossen Maasstabe, wo der Durchmesser des Kastens über 6 Fuss beträgt, dient es auf der Eisen-Hütte in Sayn dazu, den natürlichen Luftzug des Flammofens zu ersetzen und zu vermehren.

Nach den beiden auf Tafel II. (Fig. 9 und 10) befindlichen Abbildungen (Fig. 9 von der Seite, Fig. 10 von hinten) wird es jedem verständigen Spenglermeister leicht werden, das Instrument nachzubilden.

Das Ganze besteht aus verzinntem Eisenblech. Ein cylindrischer Kasten von ungefähr 2 bis 2½ Zoll Höhe und 6 — 7 Zoll Durchmesser dient als Raum, worin sich das Schaufelrad bewegt. In der Achse dieses flachen Cylinders ist eine dünne Welle (*d*), und senkrecht darauf in der Mitte ein rundes etwas bauchiges Blech, um seine Stärke zu vermehren, welches auf seinem Rande die mit der Achse parallelen Schaufeln (*c*) trägt. Um

die Welle dieses Rades herum sind die beiden Böden des Cylinders, die zur Vermehrung der Stärke etwas gekrümmt erscheinen, bis an die Stelle, wo die Schaufeln anfangen, mit vielen Löchern durchbrochen, durch welche die Luft eingesaugt wird. Wollte man nun das Schaufelrad unmittelbar an seiner Welle mit einer Curbel drehen, so würde man demselben kaum die nöthige Geschwindigkeit mittheilen können. Es ist desshalb eine Vergrösserung der Bewegung durch eine hölzerne Scheibe angebracht, welche sich um den festen Punkt *b* dreht und mit der Manivelle *c* geführt wird. Das Ende der Flügelwelle hat einen Knopf aus dicken Sohlenlederscheiben auf die Achse gezwängt, von etwa $^1/_2$ Zoll Durchmesser. Die hölzerne Scheibe ist am Rande mit Leder bekleidet und nimmt an ihrer Stirne den Knopf des Flügelrades mit herum. Es ist ersichtlich, dass sich die Bewegung der Welle *d* in dem Maasse vergrössert, als der Durchmesser der Holzscheibe grösser ist als der Knopf an der Welle. Fasst man nun an der linken Hand den Griff *g* an, und dreht mit der rechten die Manivelle *c* im Sinne des darauf stehenden Pfeiles, so dreht sich das Flügelrad entgegengesetzt und wirft durch das Rohr *a* einen gewaltigen Luftstrom hinaus. Die Oeffnung des Ausströmungsrohres ist noch über 1 Zoll weit. Damit zwischen dem Knopfe *d* und der Stirne der Holzscheibe immer hinreichende Reibung statt findet, wird das Lager der Welle *d* in einem Schlitze durch eine Spiralfeder immer gegen die Holzscheibe angezogen. Die Schaufeln gehen in den englischen Blasebälgen nicht bis an den Rand des Windkastens.

F. M.

Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Paris.

Die Versammlung vom 26. Juni bietet unserem Gesichtspunkte nur weniges dar. Nachdem über den hohen Standpunkt der heutigen analytischen Chemie gesprochen ist, wird aufmerksam gemacht, dass die Synthese der Gesteine aus ihren Bestandtheilen noch weniger gelungen ist. Dieses kühne Unternehmen soll nun mit einem Anfange von Erfolg [1]) von Hrn. Gaudin in Versailles unternommen worden seyn. Er kündigt der Academie an, dass es ihm mit Hülfe des Knallgases gelungen ist, Thonerde zu verglasen, und durch Zusatz von etwas Chromoxyd eine ganz klare durchsichtige rothe Substanz, von allen Eigenschaften des ächten ostindischen Rubins darzustellen.

Die Thonerde wurde durch Calcination von Ammoniakalaun erhalten.

Hr. Malaguti hat die Masse analysirt und dieselbe aus 97 pCt. Thonerde, 1 pCt. Chromoxyd, und 2 pCt. Kieselerde und Kalk zusammengesetzt gefunden. Diese Mischung nähert sich einigermaassen dem Spinell, der von Vauquelin untersucht wurde, der Natur der Bestandtheile nach; nur enthält letzterer Bittererde statt der Kiesel- und Kalkerde, von denen man freilich nicht einsieht, wie sie in die Masse hineingekommen sind, wenn

---

[1]) Die bekannten gelungenen Versuche Mitscherlich's in der künstlichen Bildung pyrogener Fossilien (Glimmer, Amphibol- und Pyroxenartige Gesteine) werden hier nicht erwähnt.

M.

nicht aus der Asche der unterlegten Kohlen. Aus der Behandlung des reinen Ammoniakalauns erhielt Hr. Gaudin eine wasserhelle Kugel, die er als einen weissen Sapphir ansieht; allein die Kugel war so gross wie eine kleine Nuss. Ein Zufall, der seinem Apparat zustiess, soll Veranlassung gewesen seyn, dass sich in der Masse eine Höhlung gebildet habe, worin krystallisirter Korund bemerkt wurde. Diese letztere Beobachtung soll auf die Spur einer grösseren Entdeckung führen. Alle edlen Gesteine sind nämlich krystallisirt, und eine blosse Verglasung wird nie die Klarheit und Lüstre des krystallinischen Gefüges haben, obschon ihr der Schnitt bedeutend zu Hülfe kommen kann. Es scheint demnach, als wenn die Edelsteine auf einem trockenen Wege krystallisirt seyen, mit Ausnahme des Smaragdes nach den Beobachtungen von Patrin.

Man darf diese Beobachtungen nicht mit jenen von Cagniard-Latour verwechseln, welche er vor ungefähr 2 Wochen an die Academie richtete. Indem er Kienruss mit Salpetersäure behandelte, will er kieselige Concretionen erhalten haben, die den Quarz ritzten (?).

In der Sitzung vom 3. Juli theilte Hr. Robiquet eine sehr ausführliche und mit mühsamen Versuchen ausgestattete Abhandlung mit, über die Wirkung der Wärme auf feste vegetabilische Säuren. Da diese Stoffe aus ziemlich bedeutender Anzahl von Atomgewichten zusammengesetzt sind, so kann es nicht fehlen, dass bei einer langsamen Behandlung derselben auf trocknem Wege eine Anzahl neuer Zersetzungsproducte erhalten werden müssen. Der Berichterstatter klagt mit Recht, über die schonungslose Mittheilung einer Menge von Zahlen und kleiner Details die im mündlichen Vortrage ganz verloren gehen, und die Geduld der Hörer auf die härteste Probe stellen:

Digitized by Google

Die vorliegende Arbeit betraf hauptsächlich die Citronensäure.

In der Sitzung vom 10. July theilt Hr. Desprets seine Beobachtungen über die Schwankungen des Gefrierpunktes am Quecksilberthermometer mit.

Es geht daraus hervor, dass dieser Punkt während des Ganges der Versuche fortwährenden Oscillationen unterworfen ist, die unter dem Einflusse der atmosphärischen Wärme stehen. Vor dem Beginnen eine Reihe von Versuchen müsse man demnach immer zuerst die Lage des Frostpunktes bestimmen.

Das Steigen desselben durch die Molecular-Wirkung des Glases soll nach den Beobachtungen desselben Physikers 4 bis 5 Jahre dauern. Er zieht nun daraus die Resultate, dass die Molecule der Körper, wenn sie durch irgend welche Veranlassung verschoben werden, erst nach längerer Zeit, nachdem die Ursache aufgehört hat, wieder ihre frühere Lage einnehmen. Er stellt ferner auf, dass der Gefrierpunkt jeder Flüssigkeit variabel ist, und dass derselbe (was übrigens schon bekannt war) für den Zustand der Ruhe und der Bewegung verschieden ist. Es giebt Umstände, worin die Bewegung das Gefrieren eher verzögert als befördert. Eine leise Bewegung ist geeigneter, die Flächen der Molecule von grösserer Anziehungskraft in innige Berührung zu bringen als eine sehr heftige Erschütterung. Das Einschliessen einer Flüssigkeit in eine Thermometerkugel verzögert in allen Fällen das Gefrieren, nicht etwa um einige Grade, sondern öfter um 10 bis 12 Grade.

Es folgte nun die Mittheilung des Hrn. Arago über die aus der Wirkung der Alkalien auf Stärkezucker entstehende Säure, welche Hr. Peligot entdeckte.[1])

---

[1]) Siehe oben Seite 169 in diesem Bande.

Digitized by Google

Hr. **Lassaigne**, Professor zu Alfort, theilt der Academie einen Bericht mit über den Talgsäure-Aether mit Wein- und Holzgeist (s. oben S. 168).

Auf der Küste von Bengalen hat man eine neue Fucus-Art entdeckt, welche bereits in grossen Mengen als neues Nahrungsmittel angewendet wird.

Dieser Fucus ist fadenförmig, abgeplattet, zwei Zoll lang von dem Puncte an, der der Wurzel entspricht.

Durch Analyse hat man gefunden, dass er viel Pflanzengelee enthält (etwas **Braconnot's** Pectin) eine beträchtliche Menge Salzmehl, Wachs, Gummi, schwefelsaures Natron und Kochsalz. —

In England bedient man sich bis jetzt noch seltener der Lampen zum beleuchten, als auf dem Continent; und man wendet häufiger Kerzen an. In der Sitzung vom 28. Juni der medicinischen botanischen Societät zu London hat Hr. **Everett** eine Abhandlung gelesen über die von ihm beobachtete Anwesenheit von weissem Arsenik in den Kerzen.

Die Fabrikanten setzen ihrer Waare, um sie weisser zu machen, Stearin (oder Stearinsäure) zu. Sie fanden jedoch, dass diese Stearinsäure sich leicht ausscheidet und die Masse körnig macht, wie geschmolzene langsam erkaltete Butter. Sie fanden ferner, dass der weisse Arsenik dem Fette ebenso wohl Weisse als Härte giebt, und da er sehr wohlfeil ist, erschien er ihnen sehr willkommen. Hr. **Everett** schätzt die Menge des Arseniks in einer Kerze auf 4 Gran, und glaubt mit Recht, dass diese kleine Quantität von einem so energischen Gifte der Gesundheit auf die Dauer schädlich seyn könne. Man erkennt die Gegenwart des Arseniks leicht an dem bekannten Knoblauchgeruche bei der brennenden Kerze.

Digitized by Google

Analyse des milchsauren Zinkoxyds.

Herr Thomson hat auf meine Veranlassung die Analyse des aus dem Sauerkraut erhaltenen milchsauren Zinkoxyds vorgenommen und folgende Resultate erhalten: 0,306 Grm. kryst. Salz hinterliess. 0,0823 Grm. Zinkoxyd. 0,604 desselben Salzes lieferten 0,540 Kohlensäure und 0,319 Wasser. Diess giebt folgende Verhältnisse:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	24,72	24,63
Wasserstoff	5,41	5,36
Sauerstoff	42,98	42,98
Zinkoxyd	26,89	27,03
	100	100

nach der Formel $C_6\ H_{16}\ O_8 + Zn\ O = C_6\ H_{10}\ O_5 + Zn\ O + 3Aq.$

J. L.

Blutegelbisse zu stillen.

Zur Blutstillung von Blutegelstichen giebt Hr. Ridolfo di Tacca vor allen übrigen Verfahrungsweisen dieser den Vorzug: er setzt einen Schröpfkopf über alle blutende Stiche, es bildet sich nun sogleich ein Coagulum; nach einigen Minuten entfernt man den Schröpfkopf, tupft das Serum auf, ohne dasCoagulum zu berühren, und setzt den Schröpfkopf 2, 3 oder 4mal wieder auf, bis die Blutung vollkommen steht.

Schreiben, das Donium betreffend.

Giessen, den 29. Juli 1837.

Geehrter Herr!

Da ich durch unvorhergesehene Umstände verhindert wurde, die Untersuchung des vermutheten neuen Stoffes, *Donium*, in Glasgow weiter zu verfolgen, und das Studium der unorganischen Chemie nicht der Zweck meines Aufenthaltes in Giessen war, so hat Hr. Prof. Thomson die Gefälligkeit gehabt, die Untersuchung zu übernehmen; das Resultat ist, dass das vermuthete *Doniumoxyd* ein Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd ist, dass aber zu gleicher Zeit einige Anomalien in Bezug auf die Löslichkeit dieses Gemenges in Ammoniak statt finden, die eben genauer geprüft werden. Ich verliere keine Zeit, diese Thatsachen Ihnen sogleich mitzutheilen, mit der Hoffnung, in kurzer Zeit etwas Genaueres hinzufügen zu können.

Ich habe die Ehre etc.

Thomas Richardson.

An den Hrn. Professor
Dr. J. Liebig.

Digitized by Google

Anzeigen.

In dem pharmaceutischen Institute zu Jena beginnen in der Mitte Octobers die Vorlesungen für das Winterhalbjahr, wesshalb die Anmeldungen zur Theilnahme an dieser Lehranstalt wo möglich noch vor Michaelis an den Unterzeichneten zu richten sind. Ueber die gegenwärtige Einrichtung dieses Instituts giebt der vierte Bericht in diesen Annalen Bd. XXI. H. 2 einen genügenden Aufschluss. Dieser Bericht, welcher zugleich den Lehrplan des Instituts enthält, kann übrigens auch in einem besonderen Abdrucke von der hiesigen Crökerschen Buchhandlung gratis bezogen werden.

Jena im Juli 1837.

H. Wackenroder.

Korkbohrer.

Die im XXI. Bde. der Annalen S. 92 beschriebenen Korkbohrer werden von Spenglermeister Weiss in Coblenz immer fertig in Vorrath gehalten. Ein Satz von 12 auf einander passenden Röhren mit hohlen hölzernen Heften und der dazu passenden Leere kostet an Ort und Stelle 1 Thlr.

Koblenz,
gedruckt bei J. F. Kehr.

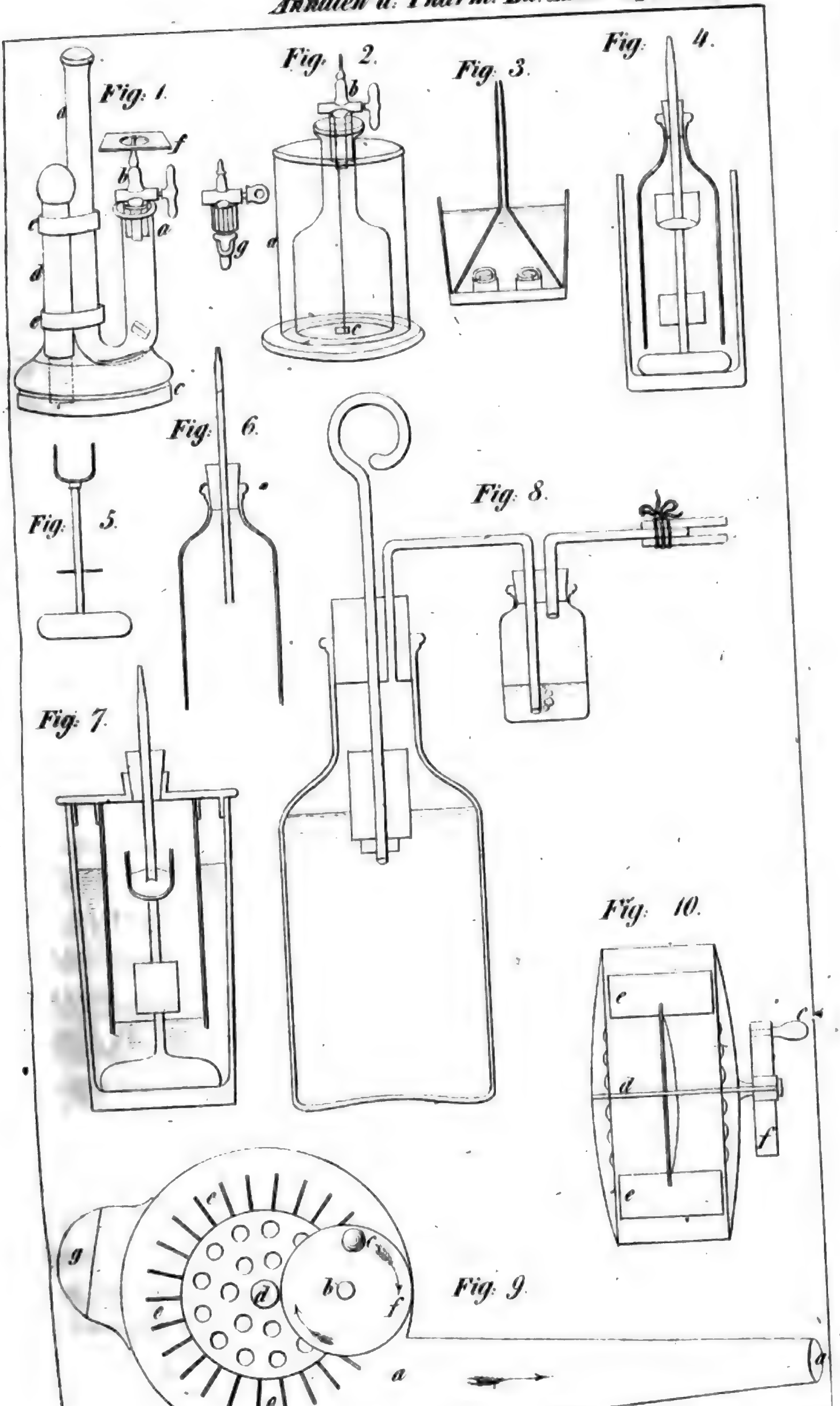


Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXIII Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Ueber die Bereitung des Eupions;

von *H. Hess in St. Petersburg.*

(Aus den *Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Petersbourg*, (*Série VI T. IV*, von dem Verfasser mitgetheilt.)

Ich hatte schon vor einiger Zeit versucht, Eupion darzustellen. Bei dessen Bereitung stiess ich auf einige Gegenstände, welche ich in einer besonderen Abhandlung (diese Annal. Bd. XX, S. 9) mitgetheilt habe. — Einige Momente aus jener Abhandlung muss ich hier kurz wiederholen, um das Nachfolgende ohne Nachschlagen verständlich zu machen. — Dadurch, dass ich Hanföl in einem stark erhitzten eisernen Rohre zersetzte, verschaffte ich mir Oeltheer. Es bildete sich dabei Aldehyd. — Durch wiederholte Destillationen des Oeltheers, Waschen mit Wasser, und dann mit Kalilauge, verschaffte ich mir eine sehr flüchtige Flüssigkeit, wovon ein Theil vor + 45° in vollem Sieden übergegangen war. Dieser Theil war so flüchtig, dass er durch die Wärme der Hand zum Sieden gebracht werden konnte. Es war ein Kohlenwasserstoff, der beide Elemente im Verhältniss von CH_2 enthielt (a. a. O. S. 21). Der übrige Theil der Flüssigkeit, welcher zwischen + 45° und 75° erhalten war, hatte

auch die Zusammensetzung CH_2 (S. 19). Diese Flüssigkeiten konnten aber nicht als reine angesehen werden, da sie keinen beständigen Kochpunkt zeigten. Sie verhielten sich also in dieser Beziehung ganz wie Naphtha, welche Kohlenstoff und Wasserstoff ganz in demselben Verhältniss enthält. Diese Flüssigkeiten konnte ich unmöglich für Eupion ausgeben, da sie nicht alle die Eigenschaften besassen, welche der Entdecker dieses Stoffes ihm beilegt. In einem anderen Betracht muss es doch auffallen, dass neben diesen Flüssigkeiten, die so leicht zu erhalten sind, sich Eupion vorfinden sollte, von ihnen verschieden, und welches doch von mir bei sorgfältiger Arbeit übersehen worden sey.

Die Verschiedenheit der von mir erhaltenen Resultate von denen des Hrn. Dr. Reichenbach konnten, schien es mir, in folgenden Umständen ihren Grund haben: 1) In der Verschiedenheit des angewandten Oels; 2) in einer verschiedenen Temperatur; 3) in einer verschiedenen Behandlung des Theers.

Der erste Punkt scheint in der That wesentlich. Hr. Reichenbach bediente sich des Rapsöles, das von *Brassica Napus* herkommt, einer Pflanze, die zu der Familie der *Cruciferen* gehört. Ich aber hatte Hanföl genommen; es rührte also aus der Familie der *Urticeen* her. In beiden Fällen konnten also wohl verschiedene Resultate durch dieselbe Behandlung denkbar seyn. Um mir darüber Licht zu verschaffen, zersetzte ich, wie ich es in der ersten Abhandlung angegeben habe, Hanföl; dann aber auf dieselbe Weise Olivenöl, und endlich auf dieselbe Weise das Oel der *Brassica campestris*. In allen drei Fällen erhielt ich Producte, die ich nur durch die Etiquetten an den Flaschen, aber auf keine andere Weise zu unterscheiden vermochte. Nach diesen Versu-

chen fand ich es ganz überflüssig, Rapsöl, welches hier im Handel sich nicht vorfindet, mir mit schweren Kosten kommen zu lassen.

Die Temperatur konnte nun in der That als ein sehr wesentlicher Umstand betrachtet werden, denn die organischen Stoffe zerfallen bei einer gewissen Temperatur in Producte, die bei einer stärkeren Hitze wieder zersetzt werden. Diese Zersetzung kann sich wiederholen, und so kann man sich leicht vorstellen, dass man bei einer gewissen Temperatur aus vielen und verschiedenen Stoffen gleiche Producte erhalten kann. Diese sind es wohl, welche man unter dem Ausdrucke «*allgemeine Producte der trockenen Destillation*» verstehen muss, wenn dieser Ausdruck überhaupt verständlich seyn soll. — Es ist dann offenbar, dass man diese allgemeinen Producte als unabhängig von der Natur des Stoffes, aus dem sie herrühren, seyn lässt, und es erklärt sich ihre Bildung beinahe nur aus einer in diesem Verhältniss vorwaltenden Affinität ihrer Elemente bei höherer Temperatur. Diess scheint mir einigermaassen auf die Bildung aller Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff im Atom-Verhältniss von 1 : 2 enthalten, anwendbar, welche eben so durch vorwaltende Verwandtschaft gebildet zu seyn scheinen, wie die am häufigsten vorkommende Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Dem sey aber, wie ihm wolle, so weiss man in Beziehung auf die Temperatur, dass Hr. Reichenbach das Oel schnell bei möglichst starker Hitze destillirte, und dass sich während des ganzen Verlaufs brennbare Gase entwickelten. Diess gab also einen ziemlich sicheren Anhaltepunkt.

Da ich aber bei der anderen Arbeit gefunden hatte, dass eine zu hohe Temperatur eine Flüssigkeit lieferte,

die bei gleicher Zusammensetzung sich mit Schwefelsäure stärker erwärmte, als wenn sie bei einer niedrigern Temperatur erhalten worden war, und es eben eine der wichtigsten Eigenschaften des Eupions ist, sich passiv gegen Schwefelsäure zu verhalten, so musste ich zugleich streben, bei einer möglichst gleichen und niedrigen Temperatur zu arbeiten, was in Retorten mit Oel gar nicht möglich ist, weil der Kochpunkt der Flüssigkeit beständig steigt, worüber man sich nur täuschen kann, wenn man ohne Thermometer arbeitet. — Ich musste also den Flintenlauf, wie ich ihn zuerst gebrauchte, verwerfen, weil er leicht zu stark geheitzt wird, und die Arbeit damit zu langsam geht. — Um also in der Masse der zu behandelnden Producte nicht zu sehr nachzustehen, liess ich einen Cylinder von Eisen giessen. Er misst 3½ Fuss Länge und 4 Zoll im innern Durchmesser. Beide Enden sind mit Deckeln fest zugemacht, die in ihrer Mitte eine gerade Röhre oder Tubulatur haben, die also, wenn der Cylinder horizontal eingemauert ist, in der Axe desselben zu liegen kommen. — Dadurch ist nun bezweckt, dass, während durch das eine Ende beständig Oel zufliesst, es aus dem andern Ende nicht eher herausfliessen kann, als bis es die Hälfte des Cylinders angefüllt hat. Man sieht gleich ein, dass dadurch beträchtliche Ungleichheiten der Temperatur bei einiger Vorsicht zu vermeiden waren, da sie leicht durch den Zufluss des frischen Oels zu reguliren war, abgesehen von der gleichmässigen Erhitzung. Bei dieser Einrichtung entbanden sich aus dem einen Ende des Cylinders dampfförmige Erzeugnisse, Gase, und es floss zugleich ein Theil des im Cylinder befindlichen Oeles ab. Erhitzte man den Cylinder zu wenig, so dass noch keine oder eine nur kaum bemerkbare Entwicklung von brennbaren Gasarten stattfand, so bekam man stets

Digitized by Google

eine Flüssigkeit, die noch vollkommen den Geruch des frischen Oeles erkennen liess, und fast nicht nach Lampensäure roch, sobald die Gase aber hinreichend sich entwickelten, um im letzten Rohre zu brennen, so war das Oel wenigstens theilweise zersetzt.

Auf die Tubulatur, welche dem Gase und dem Oele zum Ausgange dienen, war ein Kupferrohr geschmirgelt, welches folgende Einrichtung hatte. Es stand vertical, hatte 1½ Zoll inneren Durchmesser, communicirte unten mit einem Kühlfass, konnte am oberen Ende durch eine Schraube verschlossen werden, und griff durch einen Seitenarm auf die Tubulatur des Cylinders. Durch die obere Schraube konnte man also einen Thermometer bis gerade vor die Mündung bringen, aus der alle erhitzten Producte aus dem Cylinder entweichen. Die Temperatur wurde durch die Dilatation der Luft bestimmt, indem man ein Luftthermometer zuschmolz, als der Apparat in vollem Gange sich befand, worauf dann auch das Feuer gleich weggenommen oder doch bedeutend vermindert wurde. Das Thermometer, unter Wasser geöffnet, nahm 1,72 Grm. Wasser auf. Seine ganze Capacität fasste aber 3,61 Wasser, woraus sich eine Temperatur von 243° C. ergiebt. — Mit der beschriebenen Einrichtung verband ich zwei Kühlfässer; das erste ward mit Wasser umgeben, welches man sich von 50 bis 70° erhitzen lassen muss, um sicher zu seyn, dass das Kühlfass nicht verlegt wird. Die aus demselben fliessenden Producte wurden in einem tubulirten Behälter aufgesammelt. Dieser stand mit einem zweiten, stark mit Eis belegten Kühlfass in Verbindung, durch welches nur noch die Gase und die flüchtigen Dämpfe strichen. Wenn der Apparat nun im Gange war, so zersetzte er leicht 12 Pfund Oel in der Stunde. Ich zersetzte zu dieser Probe 160 Pfund. — Die

Digitized by Google

weitere Behandlung war nun folgende. — Der erhaltene Oeltheer wurde für sich aus einer kupfernen Blase bis 200° C. abgezogen. Das erhaltene Destillat, sorgfältig mit Wasser gewaschen, bis sein Geruch erträglich wurde, ward dann aus Glasretorten, bis der Kochpunkt auf 140° stieg, abgezogen. Ich erhielt 160 Unzen Destillat, also eine Unze pro Pfund. Die 160 Unzen Destillat gaben 30 Unzen Flüssigkeit, welche bis 90° übergingen, und 24 Unzen Flüssigkeit, welche von 90° bis 140° überdestillirte. Die Flüssigkeiten wurden nun mit Kalilauge geschüttelt. So weit war das Verfahren ganz so, wie ich es in meiner oben angeführten Abhandlung angegeben hatte. Auch waren die Producte ganz vollkommen dieselben, wie die zum ersten Mal erhaltenen. Hr. Reichenbach behandelte aber die Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Diess lag also auch mir ob.

Ich machte also erst eine Probe mit einer Flüssigkeit, die ich früher erhalten hatte, um das Quantum, das sich jetzt in der Arbeit befand, nicht zu vermindern, und doch die zweckmässigste Art der Behandlung zu ermitteln. Da fand ich, dass wenn ich die Schwefelsäure mit dem salinischen Atom Wasser verbunden, also $SO_3 + 2 Aq$ gebrauchte, ihre Einwirkung bedeutend weniger heftig wurde. Ich mischte also meine Flüssigkeit damit, liess sie gehörig absetzen und destillirte sie dann über eine neue Portion des Bihydrats ab. Die so erhaltene Flüssigkeit war farblos und konnte nun mit $SO_3 + 2Aq$ zusammengebracht werden, ohne sich im mindesten zu färben. Erst nach 24 Stunden fieng sie an von der Oberfläche der Säure aus eine blaue Farbe zu entwickeln. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit erst violett, dann bräunlich. Sie wurde nun mit Säure von 1,85 spec. Gew. ($SO_3 + 1 Aq$) zusammengebracht, wobei sie abgekühlt werden musste. Ungeachtet nun

die Abkühlung sorgfältig geschah, und die Flüssigkeit noch vorher mit einer schwächeren Säure behandelt worden war, so roch doch die Mischung stark nach schwefliger Säure. Die Mischung wurde nun destillirt und die flüchtigen Antheile für sich besonders aufgehoben. Da aber gefunden wurde, dass auch diese Antheile sich mit starker Schwefelsäure bräunten, so wurden sie abermals mit dieser Säure destillirt. Was vor + 45° übergieng, wurde besonders für sich aufgesammelt, und betrug 1 Unze; was von 45° bis 75° übergieng, wurde ebenfalls für sich besonders aufgesammelt und betrug nur 2 Unzen. Diess war die ganze Ausbeute! Die erhaltenen Flüssigkeiten sind höchst dünnflüssig, verfliegen auf der Hand augenblicklich, riechen wie Naphtha, welche mit Schwefelsäure gereinigt worden ist, und widerstehen nun ganz der Einwirkung der Säure. Bei der Analyse erhielt ich von der zweiten Flüssigkeit:

I.	CO_2	0,493 = C	0,13631
	H_2O	0,240 = H	0,02666
			0,16297

oder in 100 Theilen:

$$C = 83,63$$
$$H = 16,35$$
$$99,98$$

II. 0,325 gab CO_2 = 0,98 und H_2O = 0,479
III. 0,531 gab CO_2 = 1,6 und H_2O = 0,772
Diess giebt in 100 Theilen:

	II.	III.
C	83,37	83,31
H	16,37	16,15
	90,74	99,46

Die flüchtigsten Antheile, welche vor + 45° übergingen, gaben:

IV. 0,7 Grm. CO_2 = 2,0 und H_2O 0,987
V. 0,473 » CO_2 = 1,378 und H_2O 0,677

oder in 100 Theilen:

	IV.	V.
C	79,00	80,55
H	15,66	15,90
O	5,34	3,55
	100,00	100,00

Das Verhältniss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in 100 Theilen nach

IV.	V.
83,46	83,51
16,54	16,48
100,00	99,99

Um der Wahrheit ganz getreu zu seyn, habe ich zu der oben angeführten Analyse folgende Bemerkung hinzuzufügen: — Ich habe früher angeführt, dass ich meine Analyse ganz nach Hrn. Mitscherlich's Methode ausführe. Sobald aber die zu untersuchenden Flüssigkeiten so flüchtig sind, dass man die Glaskugel offen in die Röhre einführen muss, so versteht sich von selbst, dass ein anderer Ausweg eingeschlagen werden muss; denn wenn man auch den Theil der Röhre mit Schnee umgiebt, um das Ende zuzuschmelzen, so ist doch ein Verlust zu befürchten. Ich versuchte also, die Röhre nicht zuzuschmelzen, sondern sie mit einem Kork fest zu schliessen, was auch so ziemlich gelang, denn die Analyse IV ist auf diese Weise ausgeführt. Es springt aber gleich in die Augen, dass, wenn man einmal einen Kork gebraucht, es viel zweckmässiger ist, ihn vorne zu gebrau-

chen und überhaupt nach der Methode des Hrn. Liebig zu operiren. Es ist hinreichend, *einen* Versuch auf diese Weise zu machen, um über die Zweckmässigkeit dieser Methode ganz im Reinen zu seyn. Auf diese Weise sind die Analysen II, III und V mit zuvor ausgeglühtem und über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd ausgeführt worden. Es ist also wahrscheinlich, dass bei der Analyse IV ein Verlust statt fand. Um mir über die mögliche Gränze eines solchen Verlustes Licht zu verschaffen, analysirte ich eine Portion Schwefeläther nach der Liebig'schen Methode, und ich gestehe, dass erst diese Probe in mir die vollkommene Ueberzeugung von der Richtigkeit der oben angeführten Resultate begründete. Ich erhielt also Flüssigkeiten, welche, als Mittel aus fünf Versuchen, Kohlenstoff und Wasserstoff enthielten, im Verhältniss von

C	83,46
H	16,38
	99,84

Diess stimmt aber genau mit der Formel $C_5\ H_{12}$, nach welcher man in 100 Th. erhält:

C	83,617
H	16,383
	100,000

Auf diese vollkommene Uebereinstimmung legte ich aber aus leicht einzusehenden Gründen kein besonderes Gewicht, und mag also auch für diese Flüssigkeit keinen Namen creiren. — Ich halte es aber für wesentlich, zu erklären, dass wenn Jemand diese Flüssigkeit mit einer ebenso bestimmten Zusammensetzung wieder erhält, ich dann gern von der von mir bereiteten zum Vergleich mittheilen will, da ich drei Portionen, jede von $^1/_2$ Unze,

Digitized by Google

in Glasröhren eingeschmolzen habe, so dass durchaus keine Veränderung zu befürchten steht. — Durch das Verfahren, wie ich es in meiner früheren Abhandlung, Bd. XX S. 49 dieser Annalen, angeführt habe, erhielt ich eine Flüssigkeit, die Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von $C H_2$ enthielt. Ich behandelte damals die Flüssigkeit nicht mit Schwefelsäure, als ich sie aber diessmal über Schwefelsäure destillirte, so erhielt ich eine Flüssigkeit von ebenfalls nicht beständigem Kochpunkt, welche Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von $C_5 H_{12}$ enthält. Man sieht also, dass, wenn auch die minder flüchtigen Verbindungen von CH_2, als z. B. Paraffin, Naphtha, vollkommen der Einwirkung der Schwefelsäure widerstehen, es die flüchtigeren Antheile bei der Destillation nicht vermögen, so dass dadurch eine neue Flüssigkeit entsteht. Die Schwefelsäure giebt einen Theil Sauerstoff ab, die $C H_2$ Verbindung giebt Kohlenstoff ab. Die Schwefelsäure aber löst einen Stoff auf, der sie dunkel färbt, und noch zu untersuchen wäre. Diese Einwirkung der Schwefelsäure stimmt aber auch ganz und gar mit der Art, wie sich andere starke Agentien verhalten. So z. B. wirkt Chlor nur wenig auf Naphtha, die davon bald übersättigt ist, so dass verhältnissmässig nur ein kleiner Antheil Naphtha zersetzt wird (auch der Kochpunkt der Flüssigkeit wird dadurch nicht beständig). Lässt man aber Chlor auf die leichtere $C H_2$ Verbindung einwirken, so wird es in grosser Menge aufgenommen, es bildet sich viel Salzsäure und man erhält eine ätherartige Verbindung, welche schwerer als Wasser ist. Man sieht also, dass die flüchtigen Antheile den Reagentien nicht so gut widerstehen als die schwereren. Auch muss ich bemerken, dass sich in dieser Beziehung die künstlich dargestellte und die natürliche Naphtha ganz

Digitized by Google

gleich verhalten. Am bequemsten lassen sich die Versuche mit Brom machen, da ein kleiner Ueberschuss von Brom die Flüssigkeit gleich roth färbt. Diese rothe Farbe verschwindet aber selbst nach Wochen nicht, zum Beweise, dass die Naphtha nicht weiter zerlegt wird. Derselbe Fall ist es mit dem neu gebildeten Aether. Ist die Reaction beendigt, so wird er durch das Brom roth gefärbt und eine lange Berührung mit einem Ueberschuss von Brom bringt keine weitere Veränderung hervor. Einwirkung des Sonnenlichts habe ich nicht versucht.

In meiner ersten Abhandlung S. 20 führte ich das Resultat der Analyse der durch Schwefelsäure eines Antheiles ihres Kohlenstoffes beraubten Flüssigkeit an. Sie bestand in 100 Theilen aus:

	I.	II.
C	84,76	83,93
H	14,50	14,75
	99,26	98,68

Ich konnte diese Resultate damals nur einem Fehler zuschreiben, den ich freilich nicht genügend zu erklären vermochte; jetzt sieht man aber, dass das Resultat nicht anders ausfallen konnte. Es musste der Gehalt an Wasserstoff grösser und der an Kohlenstoff kleiner werden. Wenn die Veränderung nicht so stark war, wie die in dem jetzt beschriebenen Versuche, so hat es einfach darin seinen Grund, dass der kleine Antheil Flüssigkeit, der sich damals abgeschieden hatte, auch passiven Kohlenwasserstoff enthielt, der durch Schwefelsäure nicht verändert wird, ich also ein Gemenge von CH_2 und C_5H_{12} bekommen musste.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir anzuführen, dass wenn man die Mischung von Kohlenwasserstoff und

Schwefelsäure (die Quantität der letztern muss dann nicht zu gross genommen werden) mit Kalilauge sättigt, ehe man destillirt, man ein seidenglänzendes Doppelsalz erhält, aus dem mir aber auf keine Weise gelingen wollte, eine dem Alkohol ähnliche Flüssigkeit auszuscheiden.

Nach diesem Versuche wird man einsehen, dass das Eupion kein unmittelbares Product der trockenen Destillation ist. Gern hätte ich diese Frage an Hrn. Reichenbach's Eupion geprüft. Schon einmal war mir Hr. v. Bonsdorff entgegengekommen, und hatte mir einen kleinen Antheil Eupion gegeben, welches er von Hrn. Reichenbach *selbst* erhalten hatte. Diese Flüssigkeit war es, wie ich es schon angedeutet, welche ich der Einwirkung des Chlors ausgesetzt hatte. Ich wandte mich nochmals an Hrn. v. Bonsdorff, und er schickte mir wieder und zwar den grössten Theil seines kleinen Vorraths; leider verunglückte er beim Transport. Als ich es ihm meldete, hatte er die seltene Liberalität, mir unaufgefordert sein letztes Quantum zu opfern. Es mochte ungefähr 0,7 Grm. betragen.

Als ich mit der Prüfung meiner Flüssigkeiten fertig war, nahm ich diese vor. Ich öffnete sie in Gegenwart von Zeugen, um an dem Urtheil Anderer das meinige zu prüfen. Es hatte mit meinen Flüssigkeiten im Geruch nur eine schwache Aehnlichkeit, wohl erkannte ich darin gleich etwas Eigenthümliches, mir schon Bekanntes. Wenn man nämlich activen Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure behandelt, bildet sich durch Oxydation desselben ein Stoff, dessen Geruch ich an Hrn. Reichenbach's Eupion gleich, wiewohl in schwächerem Grade, erkannte. Nun destillirte Hr. Reichenbach die ursprüngliche Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Salpeter. — Als ich Hrn. Reichen-

Digitized by Google

bach's Eupion, in einer dünnen Glasröhre enthalten, in warmes Wasser steckte, verhielt es sich ruhig. Das Thermometer zeigte schon über 80° C., ohne dass es kochte. Als ich diesen Versuch mit meiner minder flüchtigen Flüssigkeit ausführen wollte, so berührte sie kaum das Wasser, als sie schon mit Gewalt aus der Röhre geschleudert wurde. Ich hatte gleich anfangs einen Antheil in eine gewogene Glaskugel gebracht: er betrug 0,213 Grm., und gab:

C = 0,605 oder 0,167287 Kohlenstoff
H = 0,275 oder 0,03055 Wasserstoff.

Also in 100 Theilen:

C	78,38
H	14,31
O	7,30
	100,00

Der Kohlenwasserstoff, der darin enthalten, würde in 100 Theilen geben:

C	84,57
H	15,43
	100,00

Ich glaube also, mir keine Uebereilung zu Schulden kommen zu lassen, wenn ich diese Flüssigkeit für eine sehr gemengte erkläre.

Die Producte der trockenen Destillation können dreierlei Stufen von wissenschaftlichem Interesse erreichen. Die erste und unterste ist es, wenn man einen neuen Stoff ausscheidet, ihn rein darstellt und *genau* charakterisirt. — Die zweite Stufe ist die, dass der ausgeschiedene Stoff

Digitized by Google

in seiner Zusammensetzung genau bestimmt werde. Die höchste Stufe aber verlangt, um erreicht zu werden, dass man auch die Entstehung oder Umwandlung des einen Stoffs in den andern nicht nur erkläre, sondern auch beweise. Es ist einleuchtend, dass diese letzte Stufe, auf der nur noch wenige Arbeiten stehen, und die man doch zu erreichen streben muss, nie erreicht werden kann, wenn gemengte Stoffe, und nicht eine einzige und reine Verbindung für sich, der zersetzenden Einwirkung der Hitze ausgesetzt werden. Man möge es also nicht misdeuten, wenn ich künftig einen mehr versprechenden Weg einschlage.

Ueber den Chlorcyan-Aether und das chlorcyansaure Methylen;

von *Aimé.*

Seit einigen Jahren ist die organische Chemie mit so vielen neuen Körpern bereichert worden, dass es bald unmöglich seyn wird, alle die mehr oder weniger bizarr zur Bezeichnung gewählten Worte im Gedächtniss zu behalten.

Es wäre zu wünschen, dass neue Anordnungen die Nomenclatur modificirten und dass alle diese Körper in mehrere Abtheilungen gebracht würden. Die organische Chemie würde dann alle Vortheile der Mineralchemie darbieten.

Ich will indessen nicht als Regel aufstellen, dass die Wichtigkeit einer Verbindung völlig von der Rolle abhängt, welche sie in der Theorie spielen kann; die Industrie oder die Medicin finden manchmal Interesse daran; allein dieser Beweggrund ist, wie mir scheint, von keinem grossen Werthe, hauptsächlich wenn man Körper im Auge hat, welche nach vielen Versuchen zu keinem Resultat geführt haben.

Es giebt gewisse Körper, die ohne Nutzen für die Praxis oder die Theorie, so wie sie bis jetzt aufgefasst wurde, die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen, wegen der Eigenthümlichkeit ihrer Eigenschaften. Vermittelst des Studiums dieser Körper könnte man hoffen, das Gesetz der Kräfte zu entdecken, nach welchen die Körper in unmerklichen Abständen auf einander einwirken und hierdurch vorher sagen zu können, welche Art der Wirkung zwei in Berührung gebrachte Körper auf einander ausüben.

Die Verbindungen, deren ich hier erwähne, führen zwar zu keinem eigenthümlichen Gesetz, sie gehören selbst nicht einer neuen Klasse von Körpern an: ihre Eigenschaften sind indessen hervorstechend genug, um beschrieben zu werden.

Chlorcyan-Aether.

Lässt man einen Strom von trockenem Chlorgas in absoluten Alkohol streichen, welcher Cyanquecksilber enthält, und sammelt das (durch die entstehende Wärme von der Einwirkung des Chlors auf das Cyanür) destillirende Product in einer erkälteten U förmig gebogenen

Digitized by Google

Röhre, so erhält man ein Gemenge von Alkohol und einer ätherartigen Flüssigkeit, welche man durch Verdünnen der erhaltenen Flüssigkeit mit Wasser abscheiden kann. Diese neue Flüssigkeit ist schwerer als Wasser, spec. Gew. = 1,12, kocht bei einer Temperatur unter 50°; sie brennt mit einer purpurrothen Flamme, wovon der Dampf salpetersaures Silberoxyd fällt; Alkohol und Aether lösen sie auf; Wasser fällt sie aus der alkoholischen Auflösung; Methylenhydrat löst sie auch; flüssiges Ammoniak zersetzt sie sogleich unter Gasentwickelung.

Die alkoholische Auflösung zersetzt sich nach 24 Stunden und man erhält als Rückstand eine krystallinische Substanz, die sich sehr gut in Wasser auflöst. Mit Wasser erhitzt, zersetzt sie sich leicht; die Zersetzung kann selbst bei gewöhnlicher Temperatur statt finden; der Geruch ist dem des Chlorcyans analog; er reizt stark die Augen; der Geschmack ist fast mit dem der Blausäure vergleichbar.

Diese neue Flüssigkeit ist zusammengesetzt aus Chlorcyan und Aether; ihre Formel wird durch $C\,N\,Cl + C_4\,H_8 + H_2\,O$ ausgedrückt. Man kann hieraus schliessen, dass das Chlorcyan eine Säure ist, da es mit Doppelt-Kohlenwasserstoff eine Verbindung eingehen kann. Jod und Brom, dem Chlor substituirt, geben keine analoge Verbindung.

Chlorcyansaures Methylen.

Die Analogie des Alkohols mit dem Holzgeist liess vorhersehen, dass ein chlorcyansaures Methylen existirt, was die Erfahrung auch bestätigt hat.

Lässt man Chlor in Holzgeist streichen, der Cyanquecksilber enthält, und erwärmt schwach, so erhält man eine der vorhergehenden analoge Verbindung.

Ihr spec. Gewicht ist 1,25, sie kocht unter 50° und brennt mit rother, an den Rändern grün gefärbter Flamme. Ammoniak zersetzt sie sogleich, Wasser in einigen Tagen; die Formel wird durch $C\ N\ Cl + C_2\ H_4 + H_2\ O$ ausgedrückt. Ihre Wirkung auf den Organismus ist der der vorhergehenden ähnlich; es besteht zwischen diesen beiden Aethern und dem Chlorkohlenoxydäther eine grosse Analogie, welche Zusammenstellung allein hinreicht, um diesen neuen Verbindungen Wichtigkeit zu verleihen.[1])

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXIV. pag. 220.)

---

[1]) Hr. Aimé wird ohne Zweifel eine genauere Entwickelung seiner Untersuchung sich vorbehalten haben, denn in der Form, wie er die Analysen mittheilt, machen sie wenig Anspruch auf Glaubwürdigkeit. Bei dem Zusammenbringen von Chlor mit einer Auflösung von Cyanquecksilber in Alkohol bildet sich Salzsäure, die nicht entstehen dürfte, wenn das neue Product nichts weiter wäre, als eine Verbindung von Aether und Chlorcyan, oder es müssen sich nebenbei noch andere Producte bilden; was diese für Materien sind, wie Hr. Aimé sie von dem Chlorcyan-Aether geschieden hat, über alles dieses enthält seine Notiz keine Nachweisung.

J. L.

Wirkung des salpetersauren Alkohols auf Jod und Brom, und des salpetersauren Methylenbyhydrats auf die nämlichen Körper;

von *Aimé*.

Giesst man in eine Flasche gleiche Theile Alkohol und Salpetersäure, so wirken beide Flüssigkeiten sogleich auf einander und die Einwirkung ist um so lebhafter, je concentrirter sie sind.

Wenn man während der Reaction Stücke von Jod in die Flasche wirft, so bemerkt man, dass sie beinahe augenblicklich verschwinden, und wenn die Operation beendigt ist, so bemerkt man am Boden des Gefässes einige Tropfen einer ölartigen Flüssigkeit, die gewöhnlich grün oder roth gefärbt ist, wenn Jod im Ueberschuss vorhanden ist.

Das beste Verfahren, diese Flüssigkeit zu erhalten, besteht in folgendem: Man bringt in eine unvollkommen verschlossene Flasche, so dass ein Theil des im Innern sich bildenden Gases durch die Oeffnung entweichen kann, absoluten Alkohol, der ein viertel seines Gewichts Jod enthält und beinahe eben so viel concentrirter Salpetersäure. Wenn nach Verlauf von 2 Tagen die Reaction angefangen hat, was man leicht an der Entfärbung des Alkohols sieht, so lässt man den Versuch 7 bis 8 Tage fortgehen; tritt im Gegentheil nichts ein, so setzt man eine neue Portion Säure hinzu.

Von Anfang bis zum Ende der Einwirkung entwickeln sich Gasblasen, die zum grossen Theil aus Stickoxydul bestehen, welches von der Zersetzung der Salpetersäure herrührt.

Digitized by Google

Bei beendigter Operation ist alles Jod verschwunden, und an seiner Stelle findet sich eine ölartige Flüssigkeit, welche leicht mittelst einer Pipette herausgenommen werden kann. Dieses Product ist keine einzelne Verbindung, es enthält im Gegentheil Alkohol, Salpetersäure und Salpeteräther. Um es von diesen fremden Substanzen zu befreien, kann man es über kohlensauren Kalk und Chlorcalcium destilliren.

Das Kochen fängt bei 28° an und steigt bis auf 115°; bei diesem Zeitpunkte tritt eine Zersetzung ein, wie diess die von freiem Jod herrührende rothe Färbung anzeigt. Die zuerst aufgesammelten Portionen enthalten Salpeteräther in ziemlich beträchtlicher Menge; die letzteren enthalten nur noch Spuren davon. Den Salpeteräther, welchen diese Flüssigkeit enthält, kann man zum Theil abscheiden, wenn man sie mit dem 30fachen Volumen Wasser schüttelt, und sie dann einige Tage der Ruhe überlässt.

Kali verwandelt diese Verbindung in Jodoform; Schwefelsäure zersetzt sie unter Abscheidung von Jod; Brom, Jod und Chlor lösen sich leicht darin. Ihr Geruch erinnert an den des Chlorals; Alkohol und Methylenbihydrat lösen sie in ziemlich beträchtlicher Menge. In Wasser aufbewahrt, erzeugen sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten kleine, nadelförmige Krystalle. Brom erzeugt, unter denselben Umständen Erscheinungen von derselben Art, nur entwickelt sich während der Reaction Stickoxydgas. [1])

---

[1]) Ueber den auf ähnliche Weise von Johnston erhaltenen Jodäther vergleiche man Annal. d. Pharm. Bd. IX. S. 206.

Digitized by Google

Wirkung des Mehtylenhydrats und der Salpetersäure auf Jod und Brom.

In der Kälte wirkt Salpetersäure nicht auf das Methylenhydrat; selbst in der Wärme nur schwierig. Es kann demnach nicht auffallend erscheinen, dass die den vorhergehenden analogen Erscheinungen nicht mit derselben Leichtigkeit eintreten.

Ueberlässt man Jod lange Zeit in einem Gemische von Salpetersäure und Methylenhydrat, so entstehen gelbe Krystalle. Brom bildet dagegen eine schwere, ölartige Flüssigkeit. Da ich von diesen Substanzen keine hinreichende Quantität erhalten hatte, so konnte ich keine Analyse davon machen. Ich bin indessen zu dem Schlusse gekommen (?), sie als dem Chloral analog zu betrachten, und da dieser letztere angesehen werden kann, als aus oxydirter Essigsäure und Chlor bestehend, so nehme ich an (?), dass sie aus oxydirter Ameisensäure und Jod oder Brom bestehen, denn der Alkohol geht durch Oxydation in Essigsäure über, während das Methylenhydrat dagegen sich in Ameisensäure verwandelt.

Schwerer Methylen-Aether.

Diese Verbindung stellt man auf eine ganz analoge Weise dar, wie den schweren Salzäther. Wenn man ein Gemenge von Braunstein, Salzsäure und Methylenhydrat destillirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche mit Wasser gewaschen farblos wird. Ihr Geruch ist unangenehm, wie Eichenholz; sie brennt nicht; ihr Geschmack ist sauer.

Digitized by

Ich glaubte diesen Körper erwähnen zu müssen, weil ich ihn für eine, mit der angeführten analoge Verbindung halte, und weil ich vermuthe, dass man durch hinreichende Temperaturerniedrigung seine Bestandtheile isoliren und seine Eigenschaften untersuchen kann. Ich habe mir überdiess vorgenommen, auf alles Vorhergehende zurückzukommen, wenn ich dazu in den Stand gesetzt seyn werde.

(Annales de Chimie et de Physique T. LXIV. p. 217.)

Ueber die Zusammensetzung der Erdharze;

von *Boussingault.*

Die auf der Oberfläche der Erde so häufig verbreiteten Erdharze, deren Anwendungen sich mit jedem Tage vermehren, sind noch wenig untersucht worden. Man ist in der That, wenn man die Resultate der Arbeiten von Saussure über die *Naphtha von Amiano* ausnimmt, noch in einer beinahe vollkommenen Unwissenheit über die eigentliche Natur der bituminösen Substanzen. Man muss der Unzulänglichkeit der durch die Chemie gelieferten Angaben, die Verwirrung zuschreiben, in welche die Mineralogen geriethen, welche die Erdharze zu classificiren suchten. Der Naphtha, dem Idrialin und Honigstein kann man, in Beziehung auf ihre festgestellte Zusammensetzung, in dem Systeme eine Stelle anweisen; allein bei den klebrigen Erdharzen fängt die Verwirrung an; man sieht eine gewöhnlich flüssige Substanz, wie

Steinöl, klebrig werden und nach und nach alle Grade der Consistenz annehmen, bis zum Asphalt, welcher fest und brüchig ist. Ihrer beträchtlichen Verbrennlichkeit wegen nahm man immer an, dass die Erdharze im wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und das Wasser, welches einige Varietäten bei der trocknen Destillation geben, liess schliessen, dass sie nicht immer frei von Sauerstoff seyen.

Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst auf das Erdharz der Minen von Bechelbronn, in dem Departement des Niederrheins, gerichtet. In dieser Gegend beutet man Lager von bituminösem Sande aus, der einen Theil eines sehr ausgedehnten Tertiärbodens ausmacht. Immer in der Mitte der Ablagerung einer neueren Epoche begegnet man bedeutenden Lagen von Erdharzen. Man beobachtet sie noch in den basaltischen und trachytischen Tuffen, wie zu Pont-du-Chateau in der Auvergne. Den ungeheuren Anhäufungen von mineralischem Theer von Mendez, an den Ufern des Rio-Grande de la Magdalena begegnete ich unter einer geologisch-aequivalenten Bedingung.

Wenn das Bitumen sich in flüssigem Zustande findet, so genügt es, es von den Steinen oder beigemischten Unreinigkeiten zu befreien. So sammelt man, ohne irgend eine Arbeit, den mineralischen Theer zu Payta, an der Küste von Peru. Wenn das Bitumen aber innig mit Sand gemengt ist, wie diess der Fall in dem Departement des Niederrheins und zu Seyssel, an den Ufern der Rhone ist, so gewinnt man es durch Kochen des Minerals mit Wasser. Das Bitumen schwimmt auf dem kochenden Wasser und wird mittelst Schaumlöffeln abgenommen. Die ersten Abschäumungen enthalten noch Sand, sie werden einer zweiten Kochung unterworfen. Die zweite

Abschäumung wird nach dem Ablagern in hölzernen Bottichen, in einen grossen Kessel gebracht, worin sie erhitzt werden, bis alles Wasser verdampft ist. Beim Erkalten setzt sich der, dem Schaume noch adhärirende feine Sand ab. Das so gereinigte Bitumen wird in den Handel gebracht.

Die klebrigen Erdharze zeigen nach dem Ort des Vorkommens bemerkliche Verschiedenheiten in ihrer Consistenz. Die von Lobsan (Niederrhein), von Seyssel (Aisne) sind bei gewöhnlicher Temperatur zähe; in der Kälte werden sie fest. Diese Erdharze eignen sich zum Theeren, allein ihr eigentlicher Verbrauch besteht in der Fabrikation des Erdharzkitts. Die Anhäufungen von Payta, die von Magdalena und der Insel Trinidad liefern Bergtheere, welche derselben Varietät angehören.

In Europa kennt man keine bedeutende Anhäufung von Asphalt. Der Asphalt, den man in Sammlungen sieht, stammt von dem todten Meere oder dem Asphalt-See. Die Anwendungen dieses Minerals sind sehr beschränkt. In Coxitambo bei Cuenco in Peru befindet sich eine sehr reiche Asphalt-Mine. Hr. v. Humboldt, der diese Gegend zuerst beschrieben hat, nimmt an, dass der Asphalt sich in dem oberen Theil des rothen Sandsteins vorfindet.

Ich will diese flüchtige Wahrnehmung auf die Anhäufung der Erdharze beschränken, wenn man sich erinnert, dass die Naphtha und das flüchtige Steinöl in Ueberschuss in den sandigen Gebilden Asiens vorkommen, Gebilde, welche wahrscheinlich einer neuen Formation angehören. Die einzige Thatsache, welche meines Wissens dafür spricht, dass die Erdharze manchmal in Felsgebilden einer älteren Zeit vorkommen können, ist die von Hrn. v. Humboldt im südlichen Amerika beobachtete;

dieser berühmte Reisende sah zu Punta de Araga, in dem Golf von Cariaco aus einem vom Meere bespülten Glimmerschiefer Steinöl hervorquellen.

Das Erdharz von Bechelbronn, welches den Hauptgegenstand dieser Arbeit ausmacht, ist klebrig, und von sehr dunkelbrauner Farbe. Von seinen Anwendungen hat es den Namen Bergtheer, Steinöl, graisse de Strasbourg. Es wird diese Substanz auch in der That mit Vortheil den Fetten organischen Ursprungs substituirt, um die Reibung bei Maschinen zu vermindern; auch wird sie mit Erfolg zum Einschmieren der Wagenachsen angewendet.

Alkohol von 40° wirkt, besonders in der Wärme, auf den Bergtheer, welcher nach dieser Behandlung viel consistenter wird; Schwefeläther löst den Bergtheer sehr leicht.

Einer Temperatur von 100° in einer Retorte unterworfen, liefert der Bergtheer von Bechelbronn kein Product. Es ist also klar, dass er keine Naphtha enthält. Man hätte dieses auch a priori schliessen können, wenn man sich der Behandlung erinnert, welcher der bituminöse Sand unterworfen wird. Man erhielt auch bei dem frisch aus der Grube gekommenen Sande bei der Destillation mit Wasser keine Spur von Naphtha.

Erhöhet man in einem Oelbade die Temperatur auf 230°, so sieht man Tropfen einer ölartigen Flüssigkeit übergehen. Bei dieser Temperatur ging die Destillation sehr langsam; da man aber die flüchtigen Stoffe, welche der Bergtheer enthalten konnte, ohne Beimengung von brenzlichen Producten erhalten wollte, so blieb man bei diesem Temperaturgrade mehrere Tage lang.

Die so erhaltene ölartige flüchtige Materie bildet das flüssige Princip der klebrigen Erdharze, und da sie den wesentlichen Theil des Petroleums ausmacht, so nenne

ich sie *Petrolen.* Um mir eine hinreichende Menge Petrolen zu verschaffen, destillirte ich Bechelbronner Bergtheer mit Wasser und sammelte das Destillat in einer Florentiner Flasche. Das so erhaltene Oel ist sehr flüssig, allein bemerklich braun gefärbt. Beim Rectificiren in einer Retorte über Chlorcalcium erhält man es rein.

Das Petrolen ist blassgelb; von wenig bezeichnendem Geschmack; der Geruch erinnert an den des Bergtheers. Bei einer Temperatur von 21° ist die Dichtigkeit = 0,891. Bei einer Kälte von — 12° erstarrt es nicht; es befleckt Papier wie die Oele, und brennt mit dichtem Rauche. Bei 280° kocht es; in Alkohol ist es wenig löslich, viel löslicher aber in Aether.

Die folgenden Analysen ergeben, dass das Petrolen ein Kohlenwasserstoff ist.

			Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,262	gaben	0,837	0,303
II.	0,292	»	0,896	0,311
III.	0,290	»	0,929	0,310
IV.	0,289	»	0,922	0,310

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	88,3	88,0	88,5	88,4
Wasserstoff	12,1	12,2	11,9	11,9
	100,4	100,2	100,4	100,3

Das Petrolen ist also mit dem Citronenöl, Terpenthinöl und Copaivabalsamöl isomer. Da ich das Petrolen nicht mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zu verbinden vermochte, so bestimmte ich, um das Atomgewicht zu erfahren, die Dichtigkeit des Dampfes nach dem Verfahren des Hrn. Dumas.

Der Dampf des Petrolens wiegt 9,415.

10 Vol. Kohlenstoffdampf	=	8,432
16 Vol. Wasserstoff	=	1,101
		9,533.

Multiplicirt man mit 4, um das Atomgewicht zu erhalten, so hat man:

40 At. Kohlenstoff	=	3060,8
64 At. Wasserstoff	=	400,0
		3460,8

Nach Hrn. Dumas ist die Dichtigkeit des Terpenthinöldampfes 4,763. Diess ist genau die Hälfte der Dichtigkeit des Petrolendampfes. Das Petrolen enthält, wie die mit ihm isomeren Oele:

Kohlenstoff	88,5
Wasserstoff	11,5

Nach der alkoholischen Behandlung wird der Bechelbronner Bergtheer sehr consistent; der Alkohol beladet sich mit Petrolen, welches durch Destillation der alkoholischen Tinctur leicht zu erhalten ist. Es ist unmöglich, dem Bergtheer durch Alkohol alles Petrolen zu entziehen; in dem Maasse als der Bergtheer seine Flüssigkeit verliert, vermindert sich die auflösende Kraft des Alkohols. Die Destillation des Bergtheers bei einer constanten und hinreichend hohen Temperatur giebt kein genügenderes Resultat. Das Mittel, welches ich anwandte, um den Bergtheer von seinem flüchtigen Principe zu entfernen, besteht darin, ihn in dem Oelbade des Hrn. Gay-Lussac einer Temperatur von ungefähr 250° auszusetzen, bis sich sein Gewicht nicht mehr vermindert. Diese Methode ist sehr langwierig; man muss 45 — 50 Stunden lang erhitzen, selbst wenn man nur mit 2 Grammen Substanz arbeitet.

Das feste Princip des Bergtheers, welches man nach dieser Methode erhält, ist schwarz, sehr glänzend, von muschlichem Bruch, schwerer als Wasser. Bei 300° wird es weich und elastisch. Es zersetzt sich vor dem Schmelzen, und brennt wie die Harze, indem es viel

Kohle hinterlässt. Wenn das feste Princip aus einem vorher durch Aether gereinigten Bergtheer dargestellt wurde, so hinterlässt es nach dem Verbrennen keinen Rückständ. Da dieser Körper alle Eigenschaften des Asphalts besitzt, wovon er überdiess den wesentlichen Bestandtheil bildet, so nenne ich ihn *Asphalten.*

0,299 Asphalten mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,814 Kohlensäure und 0,268 Wasser.

Kohlenstoff	75,0
Wasserstoff	9,9
Sauerstoff	14,8

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_{20}\ H_{32}\ O_3 \text{ oder } C_{40}\ H_{64}\ O_6,$$

was anzuzeigen scheint, dass das Asphalten das Resultat der Oxydation des Petrolens ist.

Das Asphalten ist unlöslich in Alkohol; Aether, fette Oele, Terpenthinöl lösen es auf, ebenso das Petrolen.

Der Bergtheer von Bechelbronn kann als ein Gemenge von Petrolen und Asphalten betrachtet werden; wenigstens ergiebt sich diess aus seiner Analyse. Der analysirte Bergtheer war vorher mit Aether gereinigt worden.

		Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,357 gaben	1,125	0,360
II.	0,385 »	1,211	0,400

	I.	II.
Kohlenstoff	0,871	0,870
Wasserstoff	0,113	0,112
Sauerstoff	0,016	0,018

Diese Zusammensetzung scheint zu begründen, dass der Bergtheer von Bechelbronn enthält:

Petrolen	85,4
Asphalten	14,6

Digitized by Google

Nach dieser Annahme würde man haben:

Kohlenstoff	86,8
Wasserstoff	11,2
Sauerstoff	2,0

Obschon ich den Bergtheer von Lobsan nicht analysirte, so bin ich doch überzeugt, dass er beide in dem Bechelbronner Bergtheer gefundene Stoffe enthält.

Man sieht, dass die klebrigen Bergtheere als Gemische betrachtet werden können, wahrscheinlich in jedem Verhältniss von beiden Stoffen, deren jeder eine bestimmte Zusammensetzung hat. Einer von diesen Stoffen (das Asphalten) ist fest, nicht flüchtig und nähert sich seiner Beschaffenheit nach dem Asphalt. Der andere, (das Petrolen) ist flüssig, ölartig, flüchtig, und gleicht in einigen Eigenschaften gewissen Sorten von Steinöl. Man begreift, warum die Consistenz der Bergtheere variirt; es reicht hin, dass der oder jener der beiden Stoffe in dem Gemische vorherrscht, um ihm den oder jenen Grad der Flüssigkeit zu ertheilen.

Man kann aus einem weichen Bergtheer immer eine consistentere Sorte darstellen, wenn man durch Wärme einen Theil des flüchtigen Stoffes verjagt. Auf diese Weise machen die Eingebornen von Payta einen natürlichen zu flüssigen Bergtheer, zum Betheeren ihrer Fahrzeuge geeignet.

Die Analogie, die zwischen dem Asphalten uud dem Asphalt der Mineralogen besteht, veranlasste mich zu untersuchen, ob diese Analogie sich auch auf die Zusammensetzung erstrecke. Ich unterwarf demnach den Asphalt von Coxitambo, den man gewiss für den Typus der Art halten kann, der Analyse.

Der Asphalt von Coxitambo hat stark muschligen Bruch und starken Glanz; man könnte ihn seiner schwar-

Digitized by Google

zen Farbe und seines Glanzes wegen für Obsidian halten. Das spec. Gewicht ist 1,68. Es löst sich sehr schwer in Petrolen und fetten Oelen. Bis auf diesen Unterschied, der von der bedeutenden Cohäsion des natürlichen Asphalts herzurühren scheint, sind die Eigenschaften beider Substanzen identisch.

0,307 Asphalt gaben bei der Analyse 0,819 Kohlensäure und 0,261 Wasser.

Kohlenstoff	75,0
Wasserstoff	09,5
Sauerstoff	15,5

Diese Zusammensetzung nähert sich, wie man sieht, sehr der, des aus dem Bechelbronner Bergtheer ausgezogenen Asphaltens.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXIV. p. 141.)

Ueber das Krystallwasser des Natron-Alauns;

von *Th. Graham.*

Das schwefelsaure Thonerde-Natron krystallisirt in regelmässigen Octaedern, wie das schwefelsaure Thonerde-Kali, während das erstere 26 Atome Wasser enthalten soll, und das letztere nur 24 Atome enthält. Die Analyse wurde mit völlig reinen und von allem hygrometrischen Wasser freien Krystallen angestellt, und ergab folgende Zusammensetzung:

Digitized by

			Theorie von 24 At. Wasser.
Schwefelsaure Thonerde-Natron	10,69	100,00	100,0
Wasser	9,66	90,97	88,9
	20,35	190,97	

Das geglühte Salz löste sich langsam aber vollständig in siedendem Wasser. Gefällt mit Chlorbaryum lieferte es 21,22 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,37 Gr. Säure. Nun enthält das krystallisirte Salz 34,73 pCt. Schwefelsäure während es nach der Theorie von 24 At. Wasser 34,90 pCt. enthalten muss.

Es folgt also aus dieser Zerlegung, dass der Natron-Alaun nicht 26, sondern 24 Atome Wasser enthält.

(Poggendorff's Annalen Bd. XXXIX. S. 382.)

Untersuchung einer hydropischen Flüssigkeit;

von *R. Marchand.*

Die untersuchte Flüssigkeit rührte von einer an der Bauchwassersucht leidenden Frau her, und wurde 14 Tage vor dem Tode derselben abgezapft.

Die Flüssigkeit war gelblich, geruchlos, von salzigem fadem Geschmacke. Beim Erhitzen gerann eine bedeutende Menge Eiweiss. Das Filtrat wurde abgedampft, mit Weingeist ausgezogen, und der weingeistige Auszug durch bekannte Operationen in einen concentrirten wässrigen

Auszug verwandelt, welcher mit Salpetersäure versetzt wurde. Diese brachte einen Niederschlag hervor, den der Verf. als salpetersauren Harnstoff erkannte. Durch Behandlung desselben mit kohlensaurem Baryt, und Aufnahme des Harnstoffs in Alkohol erhielt der Verf. unter der Luftpumpe deutliche Krystalle von Harnstoff. Auch Oxalsäure brachte den charaktristischen Niederschlag hervor.

Die quantitative Analyse bietet kein besonderes Interesse dar; es reicht hin, zu bemerken, dass das Wasser 95 pCt., das Eiweiss 2⅓ pCt. und der Harnstoff kaum ½ pCt. betrug.

(Ebend. XXXVIII, 356)

Beiträge zur Kenntniss des Arseniks und seiner Verbindungen;

von *Fr. Simon.*[1])

Wir haben im 21sten Bande dieser Annalen, S. 166, die früheren Versuche des Verfassers über die Reduction des Schwefelarseniks bereits mitgetheilt. So wie nun diese Versuche vorzüglich in toxicologischer Hinsicht Interesse darboten, so sind die vorliegenden mehr aus dem rein chemischen Gesichtspuncte aufzufassen; in der That aber hat in letzter Zeit kein Theil der chemischen

[1]) Poggendorff's Annalen XL, S. 411.

Praxis eine solche Umwälzung erfahren, als die Verfahrungsarten, den Arsenik aufzufinden durch die Methode von **Marsh**, welche wir im vorigen Hefte ausführlich mitgetheilt haben. Es erscheinen demnach die Bemühungen, den Arsenik im Sinne der früheren Verfahrungsarten zu ermitteln, fast nicht mehr zeitgemäss, sondern verspätet. Die nachfolgenden Versuche umfassen eine Anzahl arsenikhaltiger Verbindungen. —

Wenn Schwefelarsenik in Gasform durch eine hinreichende Menge glühender kaustischer Kalkerde getrieben wird, so zersetzt es sich, falls die Arbeit glücklich von Statten ging, vollkommen; es sublimirt metallisches Arsenik, und die Kalkerde bleibt mit dem Schwefel des zersetzten Schwefelarseniks zurück. Die Farbe und der Geruch lassen in der zurückbleibenden Kalkerde sehr leicht die Gegenwart des Schwefelcalciums erkennen, welches sich nothwendigerweise bei der Reduction des Schwefelarseniks bilden musste, und es blieb nur nachzuweisen übrig, auf welche Weise der Sauerstoff des Theiles Kalkerde, der sich in Calcium umgewandelt hatte, gebunden worden war.

Die nach der Reduction des Schwefelarseniks zurückbleibende Kalkerde hat einen, je nach der geringeren oder grösseren Menge des angewandten Reductionsmittels, gelbe oder schwach gelbliche Farbe, und verbreitet, besonders angefeuchtet, einen erkennbaren Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Der obige, vom Wasser nicht gelöste Rückstand löste sich in Säuren mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel auf. Dieser Schwefel bewies sich, gehörig gewaschen, frei von Schwefelarsenik; nur wenn die Reduction des Schwefelarseniks nicht vollständig gelungen war, so wurde in dem abge-

Digitized by Google

schiedenen Schwefel etwas Schwefelarsenik beobachtet. In dieser, durch eine Säure bewirkten, filtrirten Auflösung brachte, nachdem durch anhaltendes Digeriren in der Wärme alle und jede Spur von Schwefelwasserstoffgas so weit vertrieben worden war, dass essigsaures Blei keine dunkle Färbung erzeugte, salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak eine gelbe, bisweilen etwas orange Fällung hervor, die nicht selten bald dunkler wurde und ins Schwarze überging.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass bei der Reduction des Schwefelarseniks durch kaustische Kalkerde der Sauerstoff derjenigen Quantität Kalkerde, welche sich, zu Calcium reducirt, mit dem Schwefel des Arseniks zu Schwefelcalcium verbindet, im Bildungsmoment an einen Theil metallisirtes Arsenik tritt und arsenige Säure erzeugt, die mit einem Theile Kalk zu arsenigsaurem Kalk zusammentritt; dass sich ferner eine geringe, aber, wie es scheint, variable Menge Schwefelsäure durch Zusammentreten von Sauerstoff und Schwefel bildet.

Freilich würde es den practischen Werth der Reduction des Schwefelarseniks durch kaustische Kalkerde sehr steigern, hätte man nachweisen können, dass aller Sauerstoff der Kalkerde an den Schwefel trete, indem dann sämmtlicher Arsenik sublimiren müsste; aber niemals ist eine so grosse Menge von gebildeter Schwefelsäure beobachtet worden, um solche Annahme auch nur im Entferntesten zu rechtfertigen.

Es bildet sich bei diesem eigenthümlichen Process doch wahrscheinlich das erste Schwefelcalcium, indem das Arsenik dann ein Aequivalent Sauerstoff aufnimmt, zur arsenigen Säure wird, und ferner durch die glühende kaustische Kalkerde so zersetzt wird, wie weiter unten gezeigt wird; dann bleibt aber die Abscheidung von Schwefel schwer zu erklären, wenn die Erklärung nicht

Digitized by Google

darin gefunden wird, dass das Schwefelarsenik aus einer durch eine Mineralsäure angesäuerten Flüssigkeit gefällt wurde, wobei fast stets eine Fällung von Schwefel mit stattfindet.

Um die kleinsten Mengen von Schwefelarsenik (bis zu 5 pCt.) in Schwefelantimon nachzuweisen, giebt der Verf. folgende Methode an:

In einer Glasröhre, von etwa 3 bis 4 Linien Durchmesser, schmilzt man 30 bis 40 Gran *chlorwasserstoffsäurefreien* Salpeter, bis er vollkommen flüssig ist, und einen geringen Stich in's Gelbliche annimmt; dann trägt man nach und nach in Portionen zu einem halben Gran die zu untersuchende Schwefelverbindung, ganz gleich, ob mit organischen Beimischungen oder nicht (d. h. solchen, die sich beim Fällen der Gifte aus Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff etwa mit niederschlagen) und wartet jedesmal mit dem Nachtragen der zweiten Portion, bis die erste zersetzt ist. Bestand die Schwefelverbindung allein aus Schwefelarsenik, so löst sich dasselbe vollkommen im Salpeter auf; war zugleich Schwefelantimon mit dabei, so trübt sich der Salpeter von sich ausscheidender Antimonsäure. Ist die Schwefelverbindung eingetragen, so erwärmt man noch einige Augenblicke, lässt dann das Rohr erkalten, schneidet es dicht über dem erstarrten Salpeter ab, trennt diesen vom Glase und löst ihn in Wasser auf. Man filtrirt, setzt etwas Salpetersäure zu, wobei, wenn die Schwefelmetalle organische Beimischungen enthielten, ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure beobachtet wird, tröpfelt sodann salpetersaure Silberauflösung hinein, und ruft den Niederschlag, der sich gewöhnlich in der freien Salpetersäure noch gelöst erhält, mittelst sehr vorsichtigen Sättigens mit kaustischem Ammoniak hervor. War auch nur eine sehr

geringe Menge Schwefelarsenik dem Schwefelantimon beigemengt, so wird das im verdünnten Zustande und tropfenweise zugesetzte Ammoniak bald eine röthliche Zone von arseniksaurem Silber fällen, die sich nach und nach vermehrt. Bei grösseren Mengen Schwefelarsenik ($^1/_4$ Gr.) wird ein starker rother Niederschlag erzeugt, bei sehr geringen Mengen bildet sich oft nur die erwähnte röthlichweisse Zone, aus der wohl nur der die Gegenwart von Arsenik folgern wird, der sich viel mit solchen Versuchen beschäftigt hat. Die Gränze dieser Reaction scheint das Verhältniss von 1 Schwefelarsenik zu 20 Schwefelantimon zu seyn.

Das Antimon des Schwefelantimons wird hierbei zu Antimonsäure oxydirt, von der, wenn das Verhältniss des Antimons zum Salpeter nicht allzu gross war, und wenn die Erhitzung nicht übermässig lange fortgesetzt wurde, oder, im Allgemeinen, wenn der Salpeter, nachdem die Schwefelverbindung hineingetragen war, noch flüssig blieb, nur sehr geringe Spuren mit dem Kali sich verbinden, der grösste Theil aber ausgeschieden wird.

Es ist ohne Erfolg versucht worden auf diese Weise 1 pCt. Schwefelarsenik in Schwefelantimon nachzuweisen. Die Hindernisse, welche sich hier in den Weg stellen, sind folgende: die Quantität des Salpeters im Verhältniss zum Arsenik wird zu gross; in der, zur nachherigen Lösung des Salpeters, erforderlichen Menge Flüssigkeit ist die Arseniksäure, wenn sie überhaupt noch vorhanden wäre, zu vertheilt, und wird von der sich hierbei bildenden Menge an das Kali gebundener, also löslicher, und dann auch auf das Silbersalz wirkender, Antimonsäure zu sehr verdeckt. Uebrigens aber geht bei der grossen Menge Schwefelantimon, die der Salpeter zersetzen soll, dieser aus seinem feurig flüssigen Zustand

bald in den festen über, die Zersetzung der Schwefelmetalle geschicht dann mit sehr heftiger Reaction und Feuerentwickelung wobei der Geruch leicht die Verbreitung von Arsenikdämpfen wahrnimmt (denn man merkt in der That einen ziemlich starken Knoblauchgeruch), und es also wahrscheinlich ist, dass ein grosser Theil des Arseniks bei der heftigen Verpuffung mit weggeführt wird.

Lässt man durch glühende kaustische Kalkerde arsenige Säure in Gasform streichen, so wird diese reducirt, es sublimirt Arsenikmetall, und ein Entweichen von Sauerstoffgas wird nicht beobachtet. Diese Erscheinung ist vielleicht noch interessanter als die der Reduction des Schwefelarseniks durch kaustischen Kalk. Um die Erklärung für die Reduction der arsenigen Säure aufzufinden, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, und suchte besonders das Verhalten der arsenigsauren und arseniksauren Kalkerde, so wie ein Gemisch beider genau kennen zu lernen.

Lässt man die Dämpfe der arsenigen Säure durch lebhaft glühenden kaustischen Kalk streichen, wobei stets die erwähnte Reduction stattfindet, und untersucht nachher den rückständigen Kalk auf die Art, dass man ihn in Salpetersäure löst, die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt und dann vorsichtig bis zur Sättigung der überschüssigen Salpetersäure kaustisches Ammoniak zutröpfelt, so wird stets arsenigsaures Silber gefällt.

Aus diesen Versuchen musste ich für die Reduction die Erklärung folgern, dass die arsenige Säure, indem sie durch die glühende Kalkerde streicht, mit derselben eine Verbindung als arsenigsaure Kalkerde eingeht, welche sogleich durch die Hitze zerlegt wird, indem die arse-

Digitized by Google

nigsaure Kalkerde in zurückbleibenden arseniksauren Kalk und Arsenikmetall, welches sublimirt, zerfällt. Hiergegen aber streitet die Reaction mit Silber, welche mir nur arsenige Säure, aber nie Arseniksäure nachwiess.

Selbstbereitete arsenigsaure Kalkerde wurde getrocknet, in zwei Theile getheilt, und der eine Theil auf einem Platinblech heftig und anhaltend auf der Berzelius'schen Lampe geglüht, wobei weisse Dämpfe, Arsenikmetall an der Luft zur arsenigen Säure oxydirt, entwichen. Die Hälfte des andern Theils wurde in ein Glasrohr gethan und vor der Flackerflamme einer Glasbläserlampe anhaltend erhitzt; es sublimirte sich eine grosse Menge Arsenikmetall. Diese so behandelte arsenigsaure Kalkerde, jene auf Platinblech geglühte, und der letzte keiner Erhitzung ausgesetzte Theil, wurden, jedes für sich, in einem Reagenzglase in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silber versetzt, mit Ammoniak die Silberverbindung gefällt, und bei dem auf Platinblech geglühten ein rother, bei dem in der Glasröhre erhitzten ein gelbrother, und bei dem dritten ein gelber Niederschlag erhalten. Ich folgerte hieraus, dass die arsenigsaure Kalkerde in der Hitze, nach Maassgabe der Stärke und anhaltender Dauer derselben, ganz oder zum Theil in arseniksaure Kalkerde zersetzt werde, und dass, wenn, wie bei den ersten Reductionsversuchen durch Silber keine Arseniksäure nachgewiesen werden konnte, diess daran liegt, dass der Niederschlag von arsenigsaurem Silber jenen versteckt.

Hierauf untersuchte ich das Verhalten der arsenigen Säure und Arseniksäure gegen verschiedene Reagentien, und besonders gegen die Metalloxyde, wozu ich, ausser den gewöhnlichen, auch Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan anwendete; aber keines derselben zeigte sich so ent-

schieden vortheilhaft zur qualitativen Unterscheidung beider Säuren, als das Silberoxyd; alle übrigen gaben, etwa mit Ausnahme des Quecksilberoxyduls, so annähernd ähnliche Niederschläge mit der arsenigen Säure und Arseniksäure, dass sie dem Silber weit nachstehen.

Es wurde nun das Verhalten der arsenigen Säure und Arseniksäure, wenn beide gemischt sind, gegen das Silbersalz untersucht.

Wurde arsenig- und arseniksaurer Kalk in Salpetersäure aufgelöst, dann mit salpetersaurem Silber versetzt und zuletzt mit Ammoniak gefällt, so liess sich bei den Verhältnissen von 10 arsenigsaurem Kalke zu 1, 2, 3 und 4 arseniksaurem Kalke keine Spur von der röthlichen Färbung des arseniksauren Silberoxydes erkennen; bei 10 zu 5 zeigte sich ein Stich ins Orangefarbene, bei 10 zu 10 schwach röthliche Färbung, und bei 10 zu 15 ein röthlich gelber Niederschlag. Man sieht also, dass diese Reaction zu nichts führt. Wurden dagegen neutrale Salze der beiden Säuren mit Alkalien genommen, so trat, wenn das arseniksaure Salz $^1/_{10}$ des arsenigsauren betrug, keine bemerkbare Veränderung der gelben Farbe ein, bei $^1/_5$ eine röthliche Färbung, bei $^1/_2$ ein ganz rother Niederschlag, der zu Ende der Fällung gelbroth wird, und bei gleichen Theilen ein erst vollkommen rother Niederschlag.

Es ist hierin ein, wenn leider auch nicht scharfes, doch, bei dem gänzlichen Mangel anderer genügender Agentien, noch immer willkommenes Mittel an die Hand gegeben, geringe Beimischungen der arsenigen Säure in einer grösseren Menge Arseniksäure, und umgekehrt eine kleine Menge Arseniksäure unter einer grösseren der arsenigen Säure zu entdecken. Man wird, soll solch eine Untersuchung vorgenommen werden, sich eine so genau als möglich neutrale Flüssigkeit verschaffen, darin auf

Arseniksäure prüfen, den Niederschlag, wenn er sich zeigte, durch Salpetersäure lösen, und mit Ammoniak auf das zugleiche Zugegenseyn von arseniger Säure prüfen.

Es liessen sich aber aus den oben angegebenen Untersuchungen über die arsenigsaure Kalkerde, nämlich sich in der Hitze, je nach der Stärke und Dauer derselben, theilweise oder ganz in arseniksaure Kalkerde umzuwandeln, noch weitere Folgerungen ziehen.

Selbstbereitete arsenigsaure Kalkerde wurde vorsichtig getrocknet, in eine Glasröhre gethan und mit der Löthrohrflamme einer Glasbläserlampe anhaltend erhitzt; es sublimirte sich Arsenik, der weiter vorgetrieben wurde, um zu sehen, ob beim erneuten Anglühen ein ferneres Sublimiren von Arsenik stattfinden würde. Es geschah diess in der That, und nachdem selbst über eine Viertelstunde anhaltend geblasen worden war, konnte die so erhitzte arsenigsaure Kalkerde nicht als vollkommen zersetzt angesehen werden. Die rückständige Kalkerde enthielt viel Arseniksäure, aber auch noch merkbare Mengen arseniger Säure.

Eine Quantität selbstbereiteter *arseniksaurer* Kalkerde wurde in einem Glasrohr so lange erhitzt, bis sie keine Feuchtigkeit mehr abgab, darauf anhaltend in der Löthrohrflamme einer Glasbläserlampe bis zum Erweichen des Glases geglüht, jedoch weder eine Sublimation von Arsenikmetall noch eine andere Veränderung bemerkt.

Eine andere Quantität arseniksaurer Kalkerde wurde, wie es bei der arsenigsauren geschah, frei von Feuchtigkeit gemacht, auf einem Platinblech gewogen und über der Berzelius'schen Lampe anhaltend geglüht; sie zeigte nach dem Glühen keinen Gewichtverlust.

Die Versuche bestätigen die Vermuthung vollkommen, dass sich die arsenigsaure Kalkerde bei geeigneter Hitze vollkommen in arseniksaure und kaustische Kalk-

erde zerlegt; dass sich die arseniksaure Kalkerde in der Hitze nicht verändert, und dass somit ein Mittel an die Hand gegeben ist, beide Säuren quantitativ zu bestimmen, wenn sie gemischt vorkommen. Eine Reihe von Versuchen sollte lehren, ob sich wirklich die beim Glühen entweichende Menge Arsenik aus der arsenigsauren Kalkerde, der nach der Berechnung gefundenen nähert.

Zwölf Glühversuche, theils auf Platinblech über der Flamme der Berzelius'schen Lampe, theils in kleinen Porcellankruken im Kohlenfeuer vorgenommen, gaben keine ganz genügenden Resultate. Im Mittel verhielt sich die Menge des entwichenen Arseniks wie 14 oder 15 auf 100, wo hingegen die Berechnung einen Verlust von 19 auf 100 ergiebt.

Der Verfasser stellte, um den Grund dieser Abweichung zu finden, eine Analyse seines arsenigsauren Kalkes an und fand, dass sich in demselben der Sauerstoff der Säure zu dem des Kalkes wie 3 : 2 verhält, was also der bekannten Zusammensetzung der arsenigen Säure entspricht. Der Sauerstoff des Wassers im wasserhaltigen Salze ist zugleich als $1^1/_2$ befunden worden. Die ferneren Glühungsversuche um aus dem Verluste des arsenigsauren Kalkes an metallischem Arsenik dessen Quantität in Gemengen zu bestimmen, sind jedoch mit so vielen Schwierigkeiten und kleinen Uebelständen verbunden, dass die daraus hergeleitete analytische Methode schwerlich zu einer praktischen Anwendung gelangen dürfte; ausserdem ist sie nicht einmal in allen Fällen anwendbar, denn dass gleichzeitig kein kohlensaurer, phosphorsaurer Kalk oder organische Substanzen vorhanden seyn dürfen, liegt am Tage.

Der stete Gehalt an Kohlensäure, welchen die arsenigsaure Kalkerde, wenn man sie durch Fällen der arsenigen Säure mit überschüssigem Kalkwasser bereitet, nach dem Trocknen zeigt, so wie ihre Zusammensetzung (Berzelius giebt ihr das Zeichen $2CaO + As_2O_3$) liessen fast mit Gewissheit vermuthen, dass diess eine basische Verbindung sey, in der aber der eine Theil Kalk so schwach gebunden ist, dass er sich bald eine gewisse Quantität Kohlensäure aus der Luft aneignet. Um neutralen arsenigsauren Kalk zu bereiten, stellte man durch anhaltendes Digeriren von Aetzammoniak mit arseniger Säure, möglichst neutrales arsenigsaures Ammoniak dar, und fällte mit demselben reines Chlorcalcium. Die Ausbeute, welche man bei dieser Art von Bereitung der arsenigsauren Kalkerde erhält, ist, bei der grossen Auflöslichkeit derselben in Salmiak nur gering. Am zweckmässigsten verfährt man so, dass man der Chlorcalciumlösung so lange arsenigsaures Ammoniak zusetzt, als noch eine Fällung dadurch bewirkt wird, dann von der, über dem abgelagerten Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit etwas in ein Reagenzglas thut, und versucht, ob kaustisches Ammoniak noch ferner arsenigsaure Kalkerde fällt, und wie viel man hinzusetzen kann, dann dieselbe präcipitirt, schnell auf ein Filtrum bringt und auswäscht. Thut man zu viel Ammoniak hinzu, und glaubt dann durch Chlorwasserstoffsäure dasselbe abstumpfen zu können, so löst sich immer mehr und mehr von der arsenigen Kalkerde auf, die verloren geht. Der Niederschlag muss dann auf dem Filter so lange gewaschen werden, bis das Silber keine Chlorwasserstoffsäure mehr anzeigt (es fällt zugleich arsenigsaures Silber mit nieder, welches sich aber in Salpetersäure löst, wogegen das Chlorsilber darin unlöslich ist). Leider geht auch hierbei wieder, bei der Schwie-

Digitized by

rigkeit, mit der das Chlorwasserstoff-Ammoniak ausgewaschen, und der Leichtigkeit, womit die arsenigsaure Kalkerde aufgelöst wird, viel verloren. Wendet man statt des Chlorcalciums essigsaure Kalkerde an, so wird zwar mehr arsenigsaure Kalkerde gewonnen, aber das entstehende essigsaure Ammoniak ist noch schwieriger auszuwaschen, wie das Chlorwasserstoff-Ammoniak, und so wird wieder dabei ein grosser Verlust erlitten.

Nachdem die auf diese Weise dargestellte arsenigsaure Kalkerde vollkommen ausgesüsst war, unterschied sie sich schon beim Trocknen, welches nicht auf dem Filtrum vorgenommen wurde, um keine Papierfasern einzumengen, von der durch Kalkwasser bereiteten: sie war weniger voluminös und gab nach dem Trocknen ein lockeres Pulver, wo hingegen jene eine feste, schwerer zerreibliche Masse zurücklässt.

Nachdem sie in einer Temperatur von 30° bis 40° R. lufttrocken gemacht worden war, löste sie sich in Säuren vollkommen, ohne die geringste Gasentwicklung, auf.

In 100 ist die wasserfreie neutrale arsenigsaure Kalkerde zusammengesetzt aus:

78,53	arseniger Säure und
21,47	kaustischer Kalkerde.
100,00	

und die wasserhaltige aus:

75,86	arseniger Säure,
20,74	kaustischer Kalkerde und
3,40	Wasser.
100,00	

Die Formeln, welche sich für diese beiden Verbindungen der arsenigen Säure mit der Kalkerde geben lassen, werden also

für die basische: $2CaO + As_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$

und für die neutrale $CaO + As_2O_3 + ^1/_2 H_2O$ seyn.

Es wurde nun noch das Verhalten der arsenigen Säure, wenn sie in Gasform durch andere, mehr oder weniger starke, glühende Basen streicht, untersucht.

Lässt man arsenige Säure durch glühendes Bleioxyd streichen, so wird sie in dem Augenblicke, wo sie durch dasselbe getrieben wird, mit einiger Heftigkeit vom Bleioxyd gebunden; die ganze Masse kommt sehr schnell in glühenden Fluss. Je nachdem das Verhältniss beider Stoffe zu einander gewählt war, findet man nach dem Erkalten etwas Blei reducirt, oder eine geringe Menge Arsenik sublimirt, oder war das Verhältniss gerade so getroffen, dass sich arsenigsaures Bleioxyd bildet, so findet man dieses allein, ohne irgend eine weitere Abscheidung, als schwefelgelbe, emaille- oder glasartige, leichtflüssige Masse. Das arsenigsaure Bleioxyd verändert sich selbst bei der grössten Hitze gar nicht, wie so viele ähnliche, später zu beschreibende Verbindungen der arsenigen Säure mit Metalloxyden, und scheint mit dieser Eigenschaft allein dazustehen.

Wird arsenige Säure in Gasgestalt durch kaustische, frisch geglühte und selbst glühende Magnesia getrieben, so wird sie gebunden.

Wurde die arsenigsaure Magnesia auf einem Platinblech über der Flamme der Berzelius'schen Lampe heftig und anhaltend geglüht, so wurde sie nur zum Theil, nie vollkommen, in arseniksaure Magnesia verwandelt. Es geht hieraus hervor, dass sich die arsenigsaure Magnesia in der Hitze nicht wie die arsenigsaure Kalkerde verhält.

Wenn arsenige Säure durch glühendes Bleisuperoxyd, oder Mangansuperoxyd getrieben wurde, so entwich im ersten Falle Sauerstoff, und es bildete sich arsenigsaures Blei, im zweiten entwich Sauerstoff, und es fand keine Vereinigung statt.

Digitized by Google

Da aus diesen Versuchen sich das eigenthümliche Verhalten der arsenigsauren Kalkerde in der Hitze, sich im Arsenikmetall und in ein arseniksaures Salz zu zerlegen, des arsenigsauren Bleioxyds, unverändert zu bleiben, der arsenigsauren Magnesia, unvollkommen zersetzt zu werden, ergeben hatte, so wurden in gleicher Beziehung auch noch andere wichtige Verbindungen der arsenigen Säure untersucht.

Arsenigsaures Silberoxyd. Dieses gelbe Salz wird beim Erwärmen leicht schwarz. Befreit man es, so viel es seyn kann, bei gelinder Wärme, ohne dass die Farbe sich verändert, vom Wasser, und wird alsdann der Rückstand mit der Löthrohrflamme der Glasbläserlampe bis zum Erweichen des Glases erhitzt, so sublimirt arsenige Säure; es bleibt ein röthlicher Rückstand, der zerrieben, ein rothes Pulver giebt, aus welchem, in Wasser suspendirt, verdünnte Salpetersäure arseniksaures Silber auszieht, das wieder durch Ammoniak gefällt werden kann, und Silbermetall, frei von Arsenik, zurücklässt. Hieraus ergiebt sich, dass arsenigsaures Silber in der Hitze vollkommen in arsenige Säure, welche entweicht, in arseniksaures Silber (die zurückgebliebene arsenige Säure nimmt, um Arseniksäure zu bilden, den Sauerstoff von einem Theil Silberoxyd) und in Silbermetall zersetzt wird, eine den vorigen Versuchen gegenüber interessante Erscheinung.

Arsenigsaures Kupferoxyd in einer Glasröhre erhitzt, liess eine bedeutende Menge arseniger Säure sublimiren, während seine grüne Farbe sich in eine schwärzliche umänderte, und es zugleich chemisch gebundenes Wasser verlor. Der Rückstand, mit der Glasbläserlampe bis zum Erweichen des Glases erhitzt, schmolz zusammen und veränderte sich nicht weiter, er enthielt arseniksaures Kupferoxyd, und Arsenikkupfer.

Digitized by Google

Arsenigsaures Kali. Bereitet man nach der gewöhnlichen Vorschrift arsenigsaures Kali durch Digeriren von arseniger Säure mit kaustischem Kali, so scheidet sich aus der klaren Flüssigkeit beim längeren Stehen immer noch etwas arsenige Säure ab. Endlich bleibt eine gelbliche Flüssigkeit zurück, welche eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung weiss fällt, aber bald die Farbe in Grau, und beim Erwärmen in Schwarz umändert, stark alkalisch reagirt, und zu einer gummigen Masse eintrocknet. Wird sie in diesem Zustande in einem Glasrohr erhitzt, so bläht sie sich, unter Abgeben von wenigem Wasser, stark auf, fliesst zuletzt ruhig, aber bei einer bedeutenden Hitze, und giebt etwas arsenige Säure ab. Der geglühte Rückstand hat ein emailleartiges Ansehen, löst sich sehr schwer in Wasser, selbst unter Anwendung von Wärme auf, und lässt wenig Arseniksäure und viel arsenige Säure erkennen. Bereitet man sich ein arsenigsaures Kali durch doppelte Wahlverwandtschaft aus arsenigsaurem Baryt und schwefelsaurem Kali, so dass die Verhältnisse genau berechnet sind, so erhält man dasselbe in fast allen Eigenschaften mit dem vorher erwähnten übereinstimmend; es reagirt alkalisch, trocknet zu einer gummigen Masse ein, aber es schwärzt unter keiner Bedingung die salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung, und scheint daher eigentlich neutral zu seyn, welche Eigenschaft wohl dem anderen abgehen mag.

Arsenigsaures Ammoniak sublimirt vollkommen, sehr häufig unter Bildung einer geringen Menge Arseniks, welcher zugleich mit sublimirt.

Digitized by Google

Ueber den Ozockerit von dem Berge Zietrisika in der Moldau;

von *J. Malaguti.*

Hr. Al. Brongniart beauftragte mich zu untersuchen, ob das dem Museum d'histoire naturelle von Hrn. F. Bonjour übergebene fossile Wachs des Berges Zietrisika mit dem identisch sey, welches 1833 von Magnus und 1836 von Schrotfer untersucht wurde.

Aus der blossen Analyse dieses hätte ich schliessen können, ob es völlig identisch damit sey, wenn nicht auffallende Unterschiede in den wesentlichen Eigenschaften mich veranlasst hätten, in meinen Schlüssen vorsichtiger zu seyn. Um diese Verschiedenheiten zu erklären, unternahm ich eine ausführliche Untersuchung der mir anvertrauten Probe, und ich erhielt einige Resultate, die bekannt zu werden verdienen.

Hr. Magnus untersuchte eine Probe desselben fossilen Wachses, welches Hr. Meyer von Bucharest zuerst bei der Versammlung in Breslau vorzeigte. Er schloss daraus, dass seine Zusammensetzung sich sehr der des ölbildenden Gases nähere, denn er fand es aus 13,16 Wasserstoff, und 85,75 Kohlenstoff bestehend, und dass es ungeachtet seines homogenen Ansehens, ein Gemische von mehreren verschiedenen Materien seyn müsse.

Hr. Schrotfer beschäftigte sich später mit dem fossilen Wachs; in chemischer Hinsicht beobachtete er nur, dass bei der Destillation sich ein Oel bildet, das zuerst hellgelb, dann dunkler ist, und zu einer schmutzig braunen, etwas fetten, Masse gesteht von unangeneh-

men Geruch, wie Holztheer; die physischen Eigenschaften untersuchte er sehr sorgfältig; und gab eine sehr genaue Beschreibung davon; er hat die Erscheinung des Dichroismus hervorgehoben, welche sich sowohl bei der Wachsmasse, als auch in ihren Auflösungen zeigt; das spec. Gew. fand er = 0,953 bei + 15°, der Schmelzpunkt war beinahe gleich dem des Bienenwachses + 62, und der Siedepunkt in verschlossenen Gefässen = + 210°.

Der Ozockerit hat eine blättrige Structur und einen muschligen Bruch von Perlemutterglanz; in dicken Lagen ist die Masse durchscheinend und zeigt einen rothbraunen Grund von grünlichem Reflex, mit gelben Flecken, welche von einigen losgebrochenen Lamellen herrühren; in dünnen Lagen ist die Farbe braun oder gelbbraun; beobachtet man ein kleines Bruchstück aufmerksam, so sieht man es mit kleinen dunkleren Punkten übersät. Die Consistenz ist etwas grösser als die des Bienenwachses, der Geruch schwach steinölartig; beim Reiben beschmutzt es den Finger wie Harz; im Mörser zerrieben wird es positiv elektrisch und entwickelt einen Geruch wie Aloe succotrina; an der Lichtflamme schmilzt es, ohne sich zu entzünden; auf Platinblech über der Spirituslampe erhitzt, entflammt es sich, brennt mit ruhiger sehr wenig rauchender Flamme und hinterlässt einen kohligen Rückstand, welcher bei längerem Erhitzen völlig verschwindet; in kochendem Aether und Alkohol ist es sehr wenig löslich; leicht löslich in Terpenthinöl, Naphtha und fetten Oelen. Bienenwachs und das fossile Wachs von Zietrisika bilden, zusammengeschmolzen, eine homogene durchscheinende Flüssigkeit; ersetzt man aber das Bienenwachs durch Caraubawachs, so wird das Gemenge trüb. Gegen Alkalien und flüssiges Chlor verhält es sich vollkommen indifferent. Trockenes Chlorgas nimmt dem

Wachs von Zietrisika seine Härte, es wird sehr weich, und völlig in kaltem Aether löslich. Kochende Salpetersäure greift es etwas an, denn es entwickelten sich während des Kochens rothe Dämpfe; allein nach dem Kochen schien das Wachs keine seiner physischen Eigenschaften verloren zu haben. Kalte Schwefelsäure wirkt nicht darauf; beim Erhitzen schwärzt sich die Masse, es entwickelt sich schweflige Säure unter Erzeugung von Kohle und die Schwefelsäure enthält eine Materie aufgelöst, welche sich beim Zugiessen von Wasser in Gestalt von schwarzen Flocken absetzt. Der kohlige Rückstand, gewaschen, getrocknet, und kochend mit Aether behandelt, liefert beim Erkalten eine sehr weisse, flockige Materie, die wenig in Alkohol löslich ist, und bei + 72° zu einer geruchlosen Flüssigkeit schmilzt, welche beim Festwerden das Ansehen des Bienenwachses annimmt. In einem offenen Gefässe erhitzt stösst diese Materie einen brennbaren Rauch aus, und brennt zuerst mit blauer Flamme, die später gelb und russig wird.

Der Schmelzpunkt des Ozockerits von Zietrisika ist bei + 84°, sein Siedepunkt gegen + 300°, sein spec. Gewicht ist = 0,946 bei 20,5°; bei der Destillation liefert er ein hellgelbes Oel, welches in dem Maasse, als die Destillation vorschreitet, dunkler wird, und zu einer mehr oder weniger festen, fettanzufühlenden, stinkenden Masse erstarrt, die das Papier befleckt; während der Destillation entwickelt sich ein empyreumatischer Geruch, und eine gewisse Quantität Gas; die Masse in der Retorte schwärzt sich, verliert mehr und mehr an Flüssigkeit und es bleibt ein kohliger Rückstand.

Nach dieser Beschreibung sieht man, dass das Erdwachs von Zietrisika sich von dem, von Magnus untersuchten, fossilen Wachs nur durch den Schmelzpunkt unterscheidet,

der um 2 Grade höher liegt: ein bei Producten dieser Art zu vernachlässigender Unterschied.

Das von Schrotfer untersuchte Wachs zeigte viel bemerkenswerthere Unterschiede; denn er fand ein spec. Gewicht von 0,953 bei 15°, einen Schmelzpunkt von ohngefähr + 62°, einen Kochpunkt = + 210° und überdiess Löslichkeit in Aether.

Zur vollständigen Vergleichung zwischen diesen 3 fossilen Wachsarten will ich die Elementaranalyse des Wachses von Zietrisika mittelst Kupferoxyd anführen. Nur nach 2 vergeblichen Analysen vermochte ich alle die Hindernisse zu besiegen, welche die Analyse des Erdwachses darbietet. Ich gelangte zu einem sehr guten Erfolg, indem ich mich einer 20 Zoll langen Glasröhre bediente, wovon ohngefähr $^1/_3$ mit dem Staub von erhitzten Kupferspänen erfüllt war, mit Stücken des Erdwachses gemengt, dessen Menge nie 3 Decigrammen überstieg; der Rest der Röhre enthielt ein Gemenge von gleichen Theilen Kupferspänen und Kupferoxyd. Um aus einer so beträchtlichen Menge Kupferoxyd das hygroscopische Wasser zu entfernen, pumpte ich die Röhre bei 120° aus, und liess dann die Verbrennung so langsam gehen, dass jede Analyse ohngefähr 2 $^1/_2$ Stunde währte.

I. 0,212 Substanz.

Kohlensäure	0,661 =	Kohlenstoff	86,21
Wasser	0,262 =	Wasserstoff	13,71
			99,92

II. 0,289 Substanz.

Kohlensäure	0,901 =	Kohlenstoff	86,20
Wasser	0,369 =	Wasserstoff	14,16
			100,36

Digitized by

III. 0,300 Substanz.

Kohlensäure	0,931	=	Kohlenstoff	85,80
Wasser	0,371	=	Wasserstoff	13,98
				99,78

Mittel:

Kohlenstoff	86,07
Wasserstoff	13,95
	100,02

Diese Zusammensetzung nähert sich sehr der von Magnus gefundenen, und fällt mit der von Schrotfer gefundenen ganz zusammen.

Der Ozockerit wird von Alkohol sehr wenig angegriffen; ich versuchte die Behandlung mit diesem Agens in der Absicht, den aufgelösten Theil mit dem ungelösten Rest zu vergleichen.

Ein Theil des zerriebenen Ozockerits wurde mit 200 Th. kochendem Alkohol von 0,814 spec. Gew. behandelt. Beim Erkalten setzten sich weisse, nicht krystallinische, Flocken ab; getrocknet und geschmolzen war dieser Absatz weniger dunkel, als ebenso geschmolzener Ozockerit; er war bei + 75° schmelzbar und sein spec. Gew. = 0,845 bei + 20°.

Diese Progression in dem Schmelzpunkt und dem spec. Gewichte brachte mich auf die Vermuthung, dass der Ozockerit wirklich aus mehreren Materien bestehe, die sich ungleich gegen Alkohol verhalten. Ich fuhr nun mit den weingeistigen Behandlungen fort, bis Identität des Schmelzpunkts und des spec. Gewichts zwischen dem Producte und dem Rückstand eintrat. Bei der 14ten Behandlung erhielt ich diese Identität durch einen Schmelzpunkt von 90°, ein spec. Gewicht von 0,957 bei 17,5, und einen Siedpunkt gegen 300°.

Digitized by Google

Der geschmolzene Rückstand war völlig geruchlos und viel dunkler als das Product, das goldgelb war; zur besseren Deutlichkeit will ich den Rückstand der alkoholischen Behandlung *braunen Ozockerit* nennen, und das Product derselben Behandlung *gelben Ozockerit.* Die Elementarzusammensetzung des braunen Ozockerits ist beinahe dieselbe, wie die des natürlichen Ozockerits.

I. 0,301 Substanz.

Kohlensäure	0,936 =	Kohlenstoff	85,98
Wasser	0,383 =	Wasserstoff	14,12
			100,10

II. 0,285 Substanz.

Kohlensäure	0,884 =	Kohlenstoff	85,76
Wasser	0,363 =	Wasserstoff	14,13
			99,39

Da der gelbe Ozockerit ein Gemische ist, so hielt ich es für unnöthig, eine Analyse davon zu machen.

Wenn man über diese Erfahrungen nachdenkt, so gelangt man zu einigen Betrachtungen, welche die Differenzen zwischen dem von Schrotfer untersuchten Wachse und dem von Zietrisika, das den Gegenstand dieser Arbeit ausmacht, erklären können.

Die alkoholische Behandlung hat in dem Ozockerit die Existenz von 2 oder mehreren Materien von ungleichem spec. Gew. und Schmelzpuncte dargethan. Die Elementaranalyse des Ozockerits, und eines seiner Bestandtheile (des braunen Ozockerits) zeigte andererseits, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Bestandtheile des Ozockerits dieselbe ist; wenn man nun annimmt, dass diese Bestandtheile sich in verschiedenen Verhältnissen mischen können, so wird man sich leicht erklären können, ohngeachtet der Differenz der Schmelzbarkeit, Dichtigkeit etc. zwischen dem von Schrotfer unter-

Digitized by Google

suchten Erdwachs und dem von Zietrisika, warum man nichts destoweniger dieselbe Elementarzusammensetzung findet. Ueberdiess geht aus dem, was man schon lange über die Zusammensetzung der bituminösen Substanzen weiss, sehr wahrscheinlich hervor, dass das Erdwachs aus der Moldau nur ein Gemenge von mehreren Materien derselben Ordnung in verschiedenen Verhältnissen ist.

Das Verhalten des Ozockerits gegen Alkalien, Säuren, Chlor etc., liessen mich vermuthen, dass die Wirkung der Wärme auf denselben, und das Studium der Resultate, das einzige Mittel sey, die chemische Geschichte dieses Körpers zu erweitern.

Ich destillirte den Ozockerit in Glasröhren von ungefähr 9 Zoll Länge, die an einem Ende in eine Kugel ausgeblasen, und in einem Drittel ihrer Länge in einen spitzen Winkel gebogen waren. Ich bediente mich desshalb nicht der gewöhnlichen kleinen Retorten, weil der Abstand des Bodens von der Krümmung des Halses nicht gross genug ist, um zu verhindern, dass trotz aller Sorgfalt nicht ein Theil des Ozockerits destillirt, ohne zersetzt zu seyn. Der Apparat wurde mittelst der Spirituslampe so erhitzt, dass das Kochen fortwährend langsam und ruhig vor sich ging. Das Destillationsproduct bestand aus gasförmigen, flüssigen und festen Materien; 100 Th. gaben bei der Destillation:

elastische Flüssigkeiten	10,34
ölartige Substanz	74,01
feste krystallinische Substanz	12,55
kohligen Rückstand	3,10
	100,00

Diese Verhältnisse sind nicht immer constant: es trat der Fall ein, wo ich bei Destillation eines Stückes Ozockerits nur 10 pCt. krystallinischer Substanz erhielt, obschon die Umstände genau dieselben waren. Erwägt

man nun noch, dass der gelbe Ozockerit bei der Destillation immer mehr Oel giebt als der braune, so erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass der natürliche Ozockerit ein Gemenge von braunem und gelbem Ozockerit in wechselnden Verhältnissen ist. Wenn man das Oel, welches destillirt, in dem Augenblick mit der Lauge betrachtet, wo es erstarrt, so bemerkt man eine Menge von Flittern, die sich in der Flüssigkeit bewegen und die neuen Flittern als Mittelpunkt der Anziehung dienen.

Presst man das erstarrte Oel zwischen Papier, so lange als dieses befleckt wird, so erhält man die krystallinische Materie perlmutterglänzend und fest.

Mittelst Aether kann man das Oel dem Papier entziehen. Um einige Bestandtheile des Destillationsproductes rein abzuscheiden, zog ich aber folgendes Verfahren vor.

Man übergiesst in einem hermetisch verschliessbaren Gefässe das Destillationsproduct mit Aether, und setzt es 24 Stunden bei Seite. Man bringt dann das Ungelöste auf ein Filter, und trocknet es zwischen Papier. Diese Substanz nenne ich *unreines Wachs des Ozockerits.*

Die Hälfte des Aethers wird von dem Filtrat abdestillirt, und die andere Hälfte der freien Verdampfung überlassen. Es bildet sich bald ein Absatz von unreinem Wachs, welchen man durch Filtration trennt; nachdem sich noch einmal unreines Wasser abgesetzt hat, nimmt das Filtrat das Ansehen eines durchsichtigen, dunkel rothbraunen Oels an, welches ich *Oel des Ozockerits* nennen will.

Das Oel des Ozockerits ist rothbraun bei durchfallendem, und lauchgrün bei auffallendem Licht, übelriechend; bei langem Aussetzen an die Luft verliert es grossentheils seinen üblen Geruch; es brennt mit rus-

sender Flamme, die rein und weiss wird, wenn man es mittelst eines runden Dochtes in einem Schornstein verbrennen lässt, der höher und weiter ist, als die Schornsteine der gewöhnlichen chemischen Lampen. Einer Temperatur von 8 bis 12° ausgesetzt, erstarrt es zu einer von einer grossen Menge glänzender Blättchen von Paraffin durchdrungenen Masse.

Durch Alkohol, oder besser durch Schwefelsäure, kann man letzteres Product isoliren. Etwas Schwefelsäure entfärbt das Oel, nimmt aber selbst eine dunkelrothe Farbe an; das farblose Oel, welches auf der Säure schwimmt, setzt Blättchen von Paraffin ab, selbst bei gewöhnlicher Temperatur von + 16 bis 18°. Die alkoholischen oder ätherischen Auflösungen dieses Oels sind roth, durchscheinend und lauchgrün durch Reflexion. In diesem Oele findet sich vielleicht die Materie, welche den Dichroismus des Ozockerits verursacht. Der Destillation unterworfen, liefert es zuerst eine blassgelbe, durchsichtige, ölige Flüssigkeit, die später gefärbt, weniger durchsichtig und reicher an Paraffin wird; sie wird endlich roth und ist von weissen Paraffindämpfen begleitet. Die von dem Paraffin durch Erkältung getrennte, und durch Schwefelsäure entfärbte Flüssigkeit brennt mit heller und sehr reiner Flamme. Hiernach ist es evident, dass das Oel des Ozockerits eine grosse Analogie mit dem Oele besitzt, welches die bituminösen Schiefer liefern, und das aus mehreren Brenzkörpern, hauptsächlich Paraffin, besteht.

Das unreine Wachs des Ozockerits, wie man es nach der ätherischen Behandlung des Destillationsproducts des natürlichen Ozockerits erhält, ist schmutzigweiss, perlmutterglänzend, fett anzufühlen, riecht brenzlich, schmilzt zwischen 75 und 77° zu einer etwas röthlichen Flüssig-

keit, und destillirt bei 300° wie der Ozockerit, indem es nämlich ein festwerdendes Oel liefert, Gase entwickelt und einen kohligen Rückstand hinterlässt. Behandelt man das erstarrte Oel mit Aether auf dieselbe Weise, wie das bei der Destillation des natürlichen Ozockerits erzeugte Oel, so erhält man ein weisseres, geruchloses, bei 62° zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit schmelzbares Wachs. Bei wiederholten Destillationen und Behandlungen mit Aether erhält man ein Wachs, dessen Schmelzpunkt und spec. Gewicht dieselben bleiben, obschon wiederholte Destillationen immer von Erscheinungen begleitet sind, welche eine theilweise Zersetzung der Destillation unterworfenen Substanz anzeigen. Ich richtete nun auf diese Materie (das reine Wachs des Ozockerits) vorzüglich meine Aufmerksamkeit, denn 2 Hauptkennzeichen (Schmelzpunkt und spec. Gewicht) und die Krystallisationsfähigkeit liessen mich vermuthen, dass diese Substanz ein eigenthümlicher Körper sey.

Das reine Wachs des Ozockerits ist weiss, perlmutterglänzend, durchsichtig, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 56 oder 57° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche zu einer halbdurchsichtigen Masse erstarrt, von faserigem Bruch und der Consistenz wie Ceten.

Das spec. Gewicht ist 0,904 bei 17°, es ist wenig löslich in kaltem Aether, leicht löslich in kochendem, woraus es beim Erkalten in amorphen Flocken niederfällt; in der Wärme ist es in absolutem Alkohol löslich, die Auflösung geschieht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche, zwischen Papier gepresst, einen so auffallenden Perlmutterglanz zeigt, dass sie wie mattes Silber aussieht, bei 300° destillirt es unter theilweiser Zersetzung in brennbare Gase, in paraffinhaltiges Oel und

in Kohle. Durch Pressen und Waschen mit Aether von seinem Oele befreit, besitzt es dieselben Eigenschaften wie vor der Destillation.

Das Resultat der Analyse mit Kupferoxyd ist folgendes:

I. 0,261 Substanz lieferten:

Kohlensäure	0,809 =	Kohlenstoff	85,70
Wasser	0,334 =	Wasserstoff	14,20
			99,90

II. 0,303 Substanz:

Kohlensäure	0,942 =	Kohlenstoff	85,96
Wasser	0,392 =	Wasserstoff	14,36
			100,32

Berechnet:

Kohlenstoff	85,96	= C
Wasserstoff	14,04	= H_2
	100,00	

Seine Zusammensetzung ist also dieselbe wie die des Paraffins, ölbildenden Gases, der Naphtha aus Persien, u. s. w.

Die Annahme, dass diese Substanz nur unreines Paraffin ist, liegt ganz nahe; wegen dieser Idee, die so natürlich schien, und wegen der Unmöglichkeit, in der ich mich gegenwärtig befinde, sie zu widerlegen oder zu bestätigen (da ich allen Ozockerit, über welchen ich verfügen konnte, verarbeitet hatte) zog ich vor, ihr lieber einen generischen Namen zu geben, wie *Wachs des Ozockerits*, als den Namen Paraffin, welcher die völlige Kenntniss dieses Körpers würde voraussetzen. Ich gestehe jedoch, dass ich überzeugt bin, dass das Wachs des Ozockerits ein eigenthümlicher Körper, verschieden von Paraffin ist; denn ich destillirte in 2malen 50 Grm. Ozockerit, d. h. die grössere Quantität meiner Probe,

und jedesmal erhielt ich eine feste Materie, welche, nach gewissen Behandlungen, Eigenschaften darbot, die sich später in nichts mehr veränderten; überdiess konnte das Resultat von 2 Analysen, mit dem Producte beider Versuche angestellt, nicht gleichförmiger ausfallen. Das Verhalten des reinen Wachses des Ozockerits bei der Destillation lässt vermuthen, dass es der eigentliche Ozockerit, von jeder Unreinigkeit befreit, ist. Wenn man von einigen gefärbten und übelriechenden Producten abstrahirt, die man bei der Destillation des natürlichen Ozockerits erhält, (Producte, die übrigens wegfielen, wenn man die Destillation bei einem gewissen Zeitpuncte unterbräche,) so findet man in der That keinen Unterschied zwischen den pyrogenen Producten des Ozockerits und denen des reinen Wachses des Ozockerits. Zur Lösung dieser Frage ist es aber nothwendig, das reine Wachs des Ozockerits, ohne Beihülfe einer hohen Temperatur, zu isoliren.

Nach allen diesen Thatsachen scheint es erwiesen, dass der Ozockerit nur ein Gemenge in wechselnden Verhältnissen, von verschiedenen bituminösen Substanzen ist, welche keinen Sauerstoff enthalten und die nämliche Elementarzusammensetzung wie der Doppelt-Kohlenwasserstoff besitzen. Auch scheint es erwiesen, dass man der Abwechselung dieser Verhältnisse die Differenz einiger Charactere zuschreiben muss, zwischen dem von Schrotfer untersuchten Ozockerit und dem Ozockerit von Zietrisika.

Das fossile Wachs ist für die Chemiker eine sehr interessante Substanz, denn sie bietet ihnen eine bequeme und reichliche Quelle von Paraffin dar, eines Körpers, den man von einigen andern brenzlichen Oelen nur in geringer Menge erhält. Ueberdiess bietet die wahrschein-

Digitized by

liche Existenz eines mit dem Paraffin isomeren Körpers in den brenzlichen Producten des Ozockerits, den Chemikern eine Gelegenheit dar, der Geschichte des Kohlenwasserstoffs einen neuen Körper anzureihen, welcher wegen seiner nahen Beziehung zum Paranaphthalin von Interesse ist.

Wenn es gelänge, in Frankreich beträchtliche Quantitäten Ozockerit aufzufinden, so zweifle ich nicht, dass die Industrie von dieser Substanz grossen Vortheil ziehen würde. Wenn die französische Industrie vor einigen Jahren den bituminösen Schiefer anwendete, zur Darstellung des Oels zum Leuchtgase, welches sie bei der Destillation liefern, und welches 20 pCt. von dem Gewicht der Substanz nicht überschreitet, so würde sie sich noch mit viel grösserem Rechte des Ozockerits bedienen, der bei der Destillation 74 pCt. liefert, sehr wenig Rückstand lässt, und überdiess 10 bis 12 pCt einer Materie giebt, welche, einmal gereinigt, mit Bienenwachs zusammengeschmolzen werden kann.

Vor einiger Zeit beschrieben die Herren Joubert de Beaulieu und Desvaux eine in dem Departement de Maine et Loire gefundene Mineralsubstanz, welcher sie, wegen des Naphthageruchs, den Namen *Naphthein* ertheilten. In mehreren Eigenschaften scheint sie sich dem Ozockerit zu nähern.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXIII. p. 390.)

Zweite Abtheilung.

Arzneimittellehre. — Reformen. — Revision chemisch-pharmaceutischer Operationen.

Einige Worte über die Unsicherheit mehrerer Arzneimittel, und die Verminderung ihrer Anzahl;

von ***Fischer in Erfurt.***

Es ist unbestritten ein Vorzug unserer Zeit, dass man jeder Wissenschaft, welche nicht um ihrer selbst willen, sondern des wirklichen Lebens wegen da ist, ihr Recht anthut, ihre practische Tendenz aufsucht, und mit derselben in Einklang zu bringen bemüht ist, damit Sicherheit und Wohlfahrt der Staatsbürger immer fester begründet werde, mehr Einheit und Einfachheit ihre Wege finden, die Wahrheit gleichsam vom Himmel auf die Erde gebracht werde. Oder hat etwa das Institut der Schiedsmänner einen andern Zweck als den, dem Rechte, welches mit dem Menschen geboren, sein Recht zu verschaffen? Und hat das Bestreben, unsere Gymnasien, durch eine verbesserte Einrichtung derselben ihrer wahren Bestimmung fürs Leben näher zu bringen, etwa einen andern Grund? Oder will eine Gesetz-Commission etwas Anderes bewirken, als die Gesetze den Forderungen der Zeit und dem wirklichen Leben mehr anzupassen?

Bei solchen Bestrebungen darf die Arzneikunde wahrlich nicht zurückbleiben, um so weniger, als ihre Tendenz

Digitized by Google

durchaus rein practisch ist. Zwar hat unser Apothekerbuch in chemisch-pharmaceutischer Beziehung das Mögliche geleistet, und ist in dieser Hinsicht als ein Meisterstück zu betrachten (? d. R.); allein es könnte statt der 739 Arzneimittel, die es ohne die Magistralformeln enthält, und statt der 903, welche die Series medicaminum nachweiset, nach dem Stande der Wissenschaft deren weit wenigere haben, und es würde vollständig zu übersehen seyn, was es jetzt wahrlich nicht ist; auch würden eben so wenig Kranke sterben, und eben so viele gesund werden, wenn diese geringere Anzahl von Mitteln nur recht gebraucht würde. Bei den vielen hundert Recepten, welche mir jährlich bei den Revisionen der Apothekerrechnungen durch die Hände gehen, sehe ich doch täglich, dass, je älter ein Arzt wird, er sich in einem desto kleinern Kreise von Arzneien bewege und dass seine Verordnungen immer einfacher werden. Das muss doch wohl seinen nothwendigen Grund haben. Dass aber keine Arznei geben und homöopathisch heilen jedem Sachverständigen gleichbedeutend ist, wissen wir Anderen recht gut, und die Kunst, zur rechten Zeit Nichts zu thun, brauchen wir nicht erst von der Homöopathie zu lernen. Könnte man sagen: Wozu eine Verminderung der Anzahl der Arzneien, da eine grössere Auswahl in denselben der medicinischen Praxis nur nützlich seyn und es durchaus nicht schaden kann. wenn lieber zu viele als zu wenige Arzneien vorräthig gehalten werden; könnte man sagen: diese 739 und resp. 903 Arzneien sind das Product einer sichern, in allen Stücken unveränderlich feststehende Erfahrung von Jahrhunderten, und mit ihnen steht und fällt die Heilkunst, ohne sie ist ihr etwas Wesentliches, Nothwendiges entzogen, — so wäre es etwas Anderes. Dass dem aber nicht so sey, darüber müssen

viele gegründete Zweifel und Bedenken entstehen, wenn man die Sache bei Lichte betrachtet, sich aber dabei manches Vorurtheils entäussern will. Man betrachte doch nur die Art der Erfahrung über die Wirkungen der Arzneimittel genauer, und man wird finden, dass sie gar oft einer festen, wahren Grundlage entbehren. Wir sind beinahe immer nur auf den Weg der Analogie und Induction hingewiesen. Was aber auf diesem Wege nur gar zu oft für ein *propter hoc* ausgegeben wird, während es nur ein *post hoc* seyn mag, ist weltbekannt. Anderntheils findet in den Arzneien selbst nach den verschiedenen Vorschriften in den Apothekerbüchern so vieler Länder und Völker, nach der Gegend, wo diese oder jene Pflanze gewachsen ist, nach den verschiedenen Species derselben, nach dem Alter der rohen und zusammengesetzten Arzneien, bei welchen letzteren die Apothekerbücher selbst Zersetzungen eingestehen, bei dem Mangel an Aufsicht auf die Apotheken in so vielen Ländern und den in vielen Stücken ungenügenden Visitationen der Apotheken, nach den Verirrnissen, welche bei manchen Aerzten über die Identität der Arzneien noch hier und da stattfinden u. s. w., so viele Verschiedenheiten Statt, dass man darüber allein ein Buch schreiben könnte. Es kommen z. B. so vielerlei Sorten Opium im Handel vor, welchen man äusserlich nichts Verschiedenes ansieht, die sich aber, wie mir der Geh. Hofrath Trommsdorff versicherte, bei der chemischen Untersuchung ganz verschieden verhalten, so dass die Wirkung dieser verschiedenen Sorten nothwendig auch verschieden ausfallen muss.

Ich dampfte aus sechs sonst sehr guten Apotheken eine gleiche Quantität Opiumtinctur ab und fand bei allen sechsen eine verschiedene Quantität trocknen Rückstandes.

Digitized by Google

Ich lösete aus drei andern, eben so guten Apotheken das Hyoscyamus - Extract in Wasser auf. Die eine Lösung war hellgrün, die andere dunkelgrün, und die dritte braun.

Unmöglich kann doch die Wirkung dieser drei Extracte so gleich seyn, als man von einem Mittel zu erwarten berechtigt ist, bei welchem mit Wenigem Viel ausgerichtet werden soll. Andere Uebelstände der Art werden wir weiter unten sehen.

Wir wollen weder der Materia medica noch der Pharmacie auf eine unziemliche Weise ihre Gebrechen vorwerfen. Beide Doctrinen werden von höchst achtbaren Männern repräsentirt; allein was sich auf eine ungebührende Art in ihnen eingebürgert hat durch Verkommen und Ueberlieferung, was zur Natur der Sache gehört und nicht mehr in die Zeit passt, muss doch wohl *endlich* einmal reformirt werden.

Es erben sich Gesetz und Rechte
Wie eine ew'ge Krankheit fort.

Dem soll aber da nicht so seyn, wo es sich um das Beste, was unter allen physischen Gütern verloren werden kann, um die Gesundheit handelt. Betrachten wir genauer, welche Vorstellung der preussische Arzt von der Universität hinsichtlich des Unterschiedes der Wirkungen des einen Arzneimittels und des andern der 739 mitbringt, so muss es in die Augen fallen, dass diese Massen von Arzneien neben einander bestehen können. Kein Lehrer der Materia medica ist im Stande, eine solche Verschiedenheit in den Wirkungen der Arzneimittel, die man doch voraussetzen muss, bei seinen Zuhörern zum klaren Bewusstseyn zu bringen, wenn man auch annehmen wollte, sie wären bei ihm selbst über jeden Zweifel erhoben. Was ist die natürliche Folge? Jeder junge

Digitized by Google

Arzt bildet sich nach der Schule, die ihn erzogen, nach und nach einen kleinen Kreis von Mitteln und bewegt sich darin, der eine in diesem, der andere in jenem, einer mit demselben Glück oder Unglück wie der andere, und stehende Formeln sind dabei auch nicht selten. Es ist aber klar: je weniger der Mittel werden, desto mehr müssen die verschiedenen Arzneikreise zusammenfallen, desto mehr Uebereinstimmung und Sicherheit muss in die Arzneikunde kommen, und desto glücklicher wird geheilt werden, desto besser werden sich mehrere Aerzte am Krankenbette über die anzuwendenden Arzneien verständigen können. Bei der Kriegspest in den Jahren 1814 und 1815 waren diejenigen Aerzte in den Erfurter Spitälern am glücklichsten, welche auf Hildenbrandt'ische Weise, d. h. ganz einfach, verfuhren. Zu Ende vorigen Jahres entspann sich in dem armen, 2000 Seelen fassenden Dorfe Küllstädt, Erfurter Regierungsbezirks, ein ansteckender Typhus, bei welchem unter denen, welche keine Arznei genommen hatten, nicht ein einziger Kranker starb, dagegen die Todesfälle nur bei denen vorkamen, welchen man Heilmittel gereicht hatte. Ist die Anzahl der Arzneimittel einmal auf das wirkliche Bedürfniss reducirt, so muss auch jeder, in der That nicht mehr in die Zeit passende Unterschied zwischen Apotheker grosser und kleiner Städte, zwischen grosser und kleiner Series medicaminum, zwischen Pharmacopoea militaris, civilis und pauperum und, wenn ich nicht irre, zwischen Apotheker erster und zweiter Klasse von selbst wegfallen; denn der reiche Kranke, der Soldat und der Arme haben doch wohl gleiche Ansprüche an die Kunst, wenn sie krank liegen; Luxus in der Receptur ist aber überall verwerflich. Was dem Reichen nöthig ist, muss dem Armen werden. Jene Unterschiede lassen sich nicht mehr

Digitized by

weder wissenschaftlich noch administrativ rechtfertigen. Werfen wir einen Blick auf die Entstehung der übergrossen Menge von Arzneimitteln. Nicht etwa wie nach reiflicher Ueberlegung einer Gesetz-Commission und nach eingeholtem Gutachten der Provinzial-Behörde ein Gesetz in das Allgemeine Landrecht aufgenommen wurde, erhält ein oder das andere Arzneimittel nach einer kritischen Beurtheilung der ähnlichen oder gleichen Wirkung des einen oder des andern Mittels das Bürgerrecht in den Apothekerbüchern der verschiedenen Länder; denn wie hätte man sonst so viele Pflaster, Salben, destillirte Wässer, Tincturen u. s. w. aufnehmen können? Nein, die Empfehlung des Auslandes, oder wenn sich noch in dem Urtheile irgend einer medicinischen Schule, oder auch nur einzelner berühmter Aerzte irgend ein Mittel in einer Krankheit wirksam bewiesen, wenn gleich andere da waren, die erprobt eben so wirksam waren, oder wenn es auch nur den Volksglauben für sich hatte, genügte es ins Apothekerbuch aufzunehmen. Wohl erhielten wir auf diese Weise manches gute neue Mittel, aber auch andere, welche der Aufbewahrung nicht werth waren, und somit bald wieder in Vergessenheit geriethen, ohne dass sie bei neuen Auflagen der Apothekerbücher gestrichen wurden. Im Preussischen wurde seit dem Jahre 1725 immer gesichtet und zeitgemäss verbessert; allein dessen ungeachtet blieben noch viel zu viele, in ihren Wirkungen ganz gleiche Arzneien, in der unrichtigen Voraussetzung einer wesentlichen Verschiedenheit ihrer Wirkung, stehen, oder man glaubte irgend einer Autorität zu nahe zu treten. Wie hätte man sonst neben dem Bittermandelwasser so viele Blausäure-Präparate, neben 1—2 bittern Extracten so vielen anderen, neben 3—4 destillirten Wässern noch 10 andern Zutritt verstatten

Digitized by Google

können? Das preussische Apothekerbuch vom Jahre 1725 hatte nicht weniger als 2792 Arzneien, die späteren von den Jahren 1758, 1781 und 1799 immer weniger, in dem letztgedachten Jahre nur 945. Denn die Principien wurden immer einfacher, so einfach, dass jetzt 100 auserlesene Arzneien völlig hinreichen würden, das wahre Bedürfniss zu decken, während uns noch immer so viele Arzneien vorgeführt werden, dass es einem ehrlichen Manne nicht mehr möglich ist, durchzukommen. Wer in aller Welt will von so vielen ähnlichen Arzneien den wesentlichen Unterschied des einen vor dem andern auffinden? Der erfahrne Praktiker würde dem, der es so weit gebracht zu haben vermeinte, sagen: Du bist in einer Täuschung begriffen. Wie schon oben bemerkt, sehen wir ja täglich, wie die erfahrensten und glücklichsten Aerzte gerade die wenigsten Mittel gebrauchen und sich in einem kleinen Kreise von Arzneien bewegen. Wägt etwa der eine vor dem andern diese Unterschiede bei ähnlichen Arzneien so genau am Krankenbette ab? Glaubt einer oder der andere an einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Lindenblüth-, Hollunder- oder dem gemeinen destillirten Wasser in Verbindung mit andern Mitteln, dass eines besser sey, als das andere, nun so mag er's glauben, wir Anderen glauben's nicht, und wollen gern von jenem als Ketzer verurtheilt werden. Selbst die Kunst zur rechten Zeit Nichts zu thun, Homöopathie genannt, lehrt es ja von einem Tag zum andern, was wir Alles entbehren können. So musste es kommen, dass selbst ein scandalöses, die rationelle Heilkunde verunreinigendes Machwerk, wie der Hahnemannismus, wenn auch nur auf eine negative Weise, uns auf unsere Gebrechen aufmerksam machen musste.

So fordert dann der Stand der Wissenschaften eine Verminderung der Anzahl der Arzneimittel unabweislich. Es fordert aber derselbe insbesondere grössere Generalisirung der Arzneien und ist dem Aufsuchen von specifischen Mitteln entgegen. Wie es eine allgemeine und eine specielle Therapie giebt, so giebt es auch eine allgemeine und specielle Materia medica. Jene muss die Mittel nachweisen, welche den Heilmethoden genügen, diese muss die specifischen Mittel angeben, und wenn man bei Bearbeitung eines Apothekerbuchs diesen Eintheilungsgrund im Auge behält, so kann es nicht fehlen, die Anzahl der Arzneien wird sich an sich schon um ein Bedeutendes vermindern. Das ganze Heer der fieberhaften Krankheiten ist, mit wenigen Ausnahmen, der allgemeinen Therapie anheimgegeben, denn es sind ein und dieselben Naturkräfte, welche diese Krankheiten hervorbringen und sie heilen; wie könnten sonst die Homöopathen auch nur einen einzigen Kranken gesund werden sehen?

Der Arzneischatz hat sich unter Anderem auch dadurch vermehrt, dass man von der Voraussetzung ausgegangen, die Arzneistoffe wirkten an sich nicht stark genug, müssten daher durch eine chemische Bearbeitung concentrirter gemacht werden. So kamen z. B. die Extracte zum Vorschein, um die Wirkung der Vegetabilien zu verstärken, ohne dass man bedachte, dass durch die Bearbeitung des Extracts qualitativ ein ganz anderes Arzneimittel entstehen muss, wie wir unten mit Mehrerem sehen werden. Dieser Umstand dürfte bei der Verminderung der Anzahl unserer Heilmittel besonders ins Auge gefasst werden müssen. Der Unterschied ist nicht bloss quantitativ, nein, er ist auch qualitativ, wie jeder aufrichtige Chemiker mit Mehrerem bekunden wird.

So sind z. B. in dieser Beziehung die narcotischen Extracte rein überflüssige Arzneien, da die Pflanzen, aus welchen sie bereitet sind, schon an sich stark genug wirken und in jeder Arzneiform gegeben werden können, namentlich auch in flüssiger, wenn das Pulver der Pflanze mit Milchzucker abgerieben und dem Wasser beigemischt wird. Natürlich muss hierbei die Arznei beim Einnehmen umgeschüttelt werden. Ganz andere Erfahrungen muss die Anwendung eines Extractes und die eines Vegetabils selbst geben, das haben wir 100mal hinsichtich der Anwendung der Belladonna gegen das Scharlachfieber in Sanitätsberichten gelesen. Hier wird das Extract und dort das Pulver angewendet, und gleichwohl spricht man immer von den Erfahrungen über die Belladonna, als ein und dasselbe Mittel. Anderntheils sind die Zubereitungen der chemischen Mittel in den verschiedenen Ländern Europa's ganz verschieden, und dennoch stehen wir nicht an, die Erfahrungen über dieselben so zu nehmen, als wenn sie ein und dasselbe Mittel beträfen. Welcher Fehlschluss!

Eine andere Ursache der Vermehrung der Arzneien lag darin, dass, da man von einem und demselben Mittel so vielerlei Wirkungen wahrgenommen, man auch die Meinung hatte, die Arzneien nur immer concentriren zu müssen, — dass man glaubte, die einzelnen Bestandtheile der Arzneistoffe chemisch trennen zu müssen, ohne zu bedenken, dass jede Trennung des Arzneistoffs auch die Vorstellung von seiner Wirkung trennen musste. Hierbei ist man offenbar zu weit gegangen, und so entstanden die verschiedenen Harze, Wässer, Tincturen, Alcaloiden u.s.w, als chemisch neue Verbindungen.

Das vermehrte die Ansichten von den Wirkungen der Mittel ins Weite hinaus, und an dunkeln Vorstellungen von Indicationen und Contraindicationen fehlte es

natürlich auch nicht. Die jetzige Zeit verlangt aber einfache Principien, die wenigstens da aufgesucht werden müssen, wo sie zu finden sind, in einer einfachen, zeitgemässen Materia medica. Noch eine andere Ursache der Vermehrung der Arzneien lag auch darin, dass man sie besserschmeckend, zum Einnehmen geschickter machen wollte. Daher entstanden die Menge Syrupe und andere Zuckergemische, welche hier und da für Kinder an ihrem Platze waren, wenn schon der Zucker in den meisten Fällen Alles ersetzen konnte. Die Arzneien werden nicht mit Danksagung, sondern mit Eckel genommen, und es ist ein reines Vorurtheil, wenn man glaubt, sie durch Zuckersäfte wohlschmeckender zu machen. Manche Arznei, z. B. die Emulsionen, werden dadurch nur leichter zersetzt, indem ihre Gährung befördert wird.

Wir wollen es uns nur gestehen: unsere Erfahrungen am Krankenbette über die Wirkungen der Arzneien, namentlich der aus dem Pflanzenreiche, werden so lange Stückwerk bleiben, als die Materia medica nicht zu einfacheren Principien zurückkehrt. Dazu könnte ein allgemeines, einfaches Apothekerbuch für ganz Deutschland viel helfen. Allein das bleibt in einem Lande noch lange hin ein frommer Wunsch, in welchem man es noch nicht einmal zu gleichem Maass und Gewicht hat bringen können. Bei einem und demselben Mittel, über dessen Wirkung Erfahrungen gesammelt werden, herrschen so viele Verschiedenheiten nach Alter des Mittels, botanischer Ungewissheit, Bereitungsvorschrift in den verschiedenen Apothekerbüchern, Geschicklichkeit des Apothekers, mangelhafter Controlle, Sammlungszeit der Pflanzen u. s. w., dass, wären dem Arzte alle diese Verschiedenheiten hinlänglich bekannt, oder allzeit gegenwärtig, es ihm kaum beikommen würde, manche solcher Mittel zu

Digitized by Google

verschreiben. Da erschien als anderes Extrem, als ein Zeichen der Zeit, die Homöopathie, von der man sagte, sie gehöre zu den revolutionären und mystischen Auswüchsen der Zeit und ergreife die Aerzte *per contagium.* Mag seyn: allein wie geht es zu, dass manche gute Köpfe und sonst vorurtheilsfreie Aerzte sich, wenn auch nur einigermaassen, mit ihr befreunden konnten? Daher kommt's, mögten wir antworten, dass die rationelle Heilkunde unter anderem auch an einer Ueberfüllung mit Arzneimitteln krank liegt, so dass sich die guten Köpfe nach Einheit und feststehenden Principien sehnen; dass sie oft mit therapeutischen Unwahrheiten hintergangen werden, dass es ihnen wehe thut, wenn heute ein Arzneimittel bis in den Himmel erhoben, und morgen von ihm berichtet wird, dass es nichts leiste, dass sie überhaupt in der rationellen Heilmittellehre nicht diejenige Befriedigung fanden, welche sie von ihren Studien, von ihrem redlichen Bemühen am Krankenbette wohl zu erwarten berechtigt waren; mit einem Worte, dass Arbeit und Erfolg in einem so beunruhigenden Missverhältnisse stehen. Wie kann man zu einem Arzneimittel nur einiges Vertrauen haben, von welchem nicht einmal die Dosis feststeht, und welches gleichwohl unter diejenigen gehört, bei welchen nach der bisherigen Meinung mit Wenigem viel ausgerichtet werden sollte. Es ist das Aconit-Extract, von welchem Schmidtmann (s. Hufeland's Journal 1830, Mai, S. 71) alle 2 Stunden 5 Gran, also in einem Tage $^1/_2$ Drachme, nehmen lässt, während wir Anderen uns kaum getrauen, 1 Gran pro dosi zu verschreiben. Eine Drachme Hyoscyamus-Extract in 24 Stunden ist auch nichts Seltenes, und mir liegt so eben ein Recept vor mit $^1/_2$ Unze Extr. Gratiolae in 6 Unzen Wasser alle zwei Stunden zwei Esslöffel voll zu nehmen.

Digitized by Google

Was sollen wir dagegen dazu sagen, wenn der Professor Schultz in Berlin den aufbewahrten scharfen vegetabilischen Arzneien, unter welche doch wohl die narcotischen Extracte wenigstens zum Theil gehören, alle Wirksamkeit abspricht, wie solches a. a. O. S. 90 und in Geiger's Magazin für Pharmacie 1831, St. 4. S. 63, mit Mehrerem zu lesen ist.

So scheint es denn, aus dem medicinisch-therapeutischen Gesichtspunkte betrachtet, dringend nothwendig, eine allgemeine Reform unseres Arzneischatzes und eine Verkleinerung desselben zu bewirken, streng kritisch das Wahre vom Falschen zu sondern, und Alles möglichst auf einfachere Principien zurückzuführen. Allein es sind ausser dem, was oben bemerkt worden, noch chemisch-pharmaceutische Ursachen genug vorhanden, welche das Unhaltbare so manches Arzneimittels klar darstellen, so klar, dass man es kaum begreifen kann, wie sich diese Mittel so lange in den Apothekerbüchern haben erhalten können. Was die rohen Arzneien anbelangt, so sind die aus dem Mineralreiche keiner Veränderung durch die Zeit unterworfen, wenn sie sonst gut aufbewahrt sind. Anders verhält es sich dagegen mit den vegetabilischen Arzneien, insbesondere mit den ausländischen.

Letztere sind in der Regel über ein Jahr alt, oft viel älter, was aber durch keine Visitation nachgewiesen werden kann; denn die Apotheken-Visitationen sind keine Kassenrevisionen, bei welchen alles mathematisch festgestellt werden kann. Für die Untersuchung der Güte dieser Mittel giebt es keine Reagentien, sondern nur die trügerischen, sinnlichen Merkmale. Unter den als Pulver aufbewahrten Vegetabilien findet eine solche Verschiedenheit statt, dass das Pulver der Belladonnawurzel, der Digitalis, des Schierlings u. s. w. aus der einen Apotheke

weit stärker wirken kann, als aus der andern, ohne dass man dem Apotheker in der Regel oder den Visitatoren der Apotheken irgend einen Vorwurf machen kann.

Gehen wir von den rohen Arzneien zu denen über, welche durch chemisch-pharmaceutische Operationen dargestellt werden, so finden wir, dass zuerst die destillirten Wässer zum Theil des Platzes nicht werth sind, den sie einnehmen. Die *Aqua Salviae*, *Tiliae*, *Petroselini*, *Hyssopi*, *Sambuci etc.* sind in 4 Wochen zersetzt, und folglich unwirksam. Alle anderen mit vielen ätherischen Theilen, *Aqua Menthae piperitae*, *Valerianae*, *Lavendulae*, *Florum Aurantii*, *Chamomillae etc.*, sind heute, frisch bereitet, vorzüglich wirksam, verlieren aber von Tage zu Tage ihre Kraft immer mehr durch eine chemische Zersetzung. Wer dieses nicht glauben will, versuche nur ein frischbereitetes Baldrian-Wasser, und ein anderes, welches mehrere Monate alt ist. Oder soll man etwa dem Apotheker, der ohnediess so viele Arzneien halten muss, welche Niemand verlangt, zumuthen, die destillirten Wässer alle vier Wochen frisch zu bereiten? Wie theuer würden dann erst die Arzneien werden! Aus denselben Gründen ist es auch unstatthaft, die *Aqua hydrosulphurata*, *oxymuriatica*, *phagedaenica*, *plumbica* vorräthig zu verlangen. So dürften auch die *Spiritus sulphurico-aethereus*, *muriatico-aethereus*, *nitrico-aethereus* als überflüssig erscheinen, da mit den Aethern selbst in kleineren Dosen dasselbe zu erreichen ist. So verhält es sich auch mit den Syrupen, deren das Arzneiverzeichniss 29 aufweist. Sie zersetzen sich sehr leicht, zumal im Sommer, durch Krystallisation und Gährung, und haben ohnediess wenig Arzneikräfte, welche auf ganz andere, weit zweckmässigere Weise der zu verschreibenden Arznei beigemischt werden können, durch ätherische Oele, Tincturen, Pulver

Digitized by Google

der Pflanze u. s. w. Dass sie zur Verbesserung des Geschmacks einer Arznei wenig oder nichts beitragen, ist schon oben erwähnt. — Was die Salben anbelangt, so dürften die 27 des Apothekerbuchs wohl auf die Hälfte reducirt werden können, ohne dass sich die Chirurgen beschweren würden. Der Werth der Salben ist in der neueren Chirurgie gar sehr gesunken. Namentlich sind die Salben, deren Wirkung auf beigemischten Oxyden beruhet, sehr unsichere Mittel, indem sie, wenn sie einige Monate alt sind, zumal im Sommer, an ihrer Wirkung gar sehr verlieren, da sich eine Fettsäure bildet, welche das Oxyd verändert, wie mehrere chemische Versuche des uns leider durch den Tod zu früh entrissenen Apothekers Biltz bewiesen haben. Dahin gehören das *Unguentum mercur. praec. alb.* und *rubrum*. Das *Oxymel aeruginis* ist ein ganz unsicheres Mittel und muss heute so und morgen anders wirken. Will man es dennoch benutzen, so kann jederzeit das *cuprum aceticum* mit Honig vermischt werden. Fertig aufbewahrt, scheidet sich das Kupfer täglich mehr in metallischer Gestalt ab. — Von den ätherischen und fetten Oelen haben wir nicht weniger als 76. Eine therapeutische Sichtung dieser Oele würde aber ergeben, dass die Arzneikunde an der Hälfte mehr als genug hätte. Der Unterschied zwischen frisch gepresstem Leinöl, Mohnöl und dem anderen ist wichtig, da Alles, was der Apotheker als Arznei aufbewahrt, frisch seyn muss. Alte Oele sind kaum noch Handelsartikel. Ob das Mohnöl kalt oder warm gepresst worden, macht therapeutisch keinen Unterschied. Diess Oel ist überall kalt gepresst, das Pfund zu 5 Sgr. in Erfurt und auch wohl anderswo ganz frisch zu haben, und macht das Mandelöl und das Nussöl völlig entbehrlich. Die gekochten Oele sind der Stelle nicht werth, die sie ein-

nehmen, und können jeden Augenblick durch Mohnöl und einige Tropfen des destillirten Oels weit besser dargestellt werden. Wenn die destillirten Oele auf die Hälfte ihrer Anzahl reducirt werden, so werden sie weit frischer und wirksamer seyn, als wenn jetzt das *Oleum Calami, Cubebarum, Cumini, Galbani, Petroselini* u. s. w. alle Jahre einmal, in den meisten Apotheken gar nicht, verschrieben werden. Von den viererlei Kamillenölen dürfte eins genug seyn.

Nachdem ich mir nun erlaubt habe, meine individuelle Ansicht in der vorliegenden Angelegenheit, mit welcher ich mich jedoch glaube in einer grossen Gesellschaft zu befinden, vorzutragen, und nachdem ich versichere, dass es mir nicht etwa um Aufstellung eines Paradoxons, sondern um Niederlegung einer auf reiflichem Nachdenken beruhenden Ueberzeugung zu thun war; nachdem ich noch in der Kürze zu bemerken mich beehre, dass ich hier nur mit solchen Praktikern verkehren kann, welche wenigstens 25 Jahre die Kunst vorurtheilsfrei ausgeübt, wird es nun darauf ankommen, zwei Fragen zu beantworten. Einmal: was ist zu thun, um der Unsicherheit in den Wirkungen so mancher Arzneien nachhaltig zu begegnen? und zweitens: nach welchen Grundsätzen würde bei Verminderung der Arzneimittel und Edirung eines neuen, dem wahren Bedürfnisse angemessenen Apothekerbuchs zu verfahren seyn? — Was den ersten Punkt anlangt, so giebt es einmal Arzneien, deren Unsicherheit, wenigstens vor der Hand, nicht zu ändern ist. Wenn z. B. der Chemiker Trommsdorff bisher siebenerlei im Handel vorkommende Sorten Opium nach Morphium, Narcotin-Gehalt u. s. w. untersuchte, und jede Sorte verschieden fand; wenn er sogar fand, dass dasjenige Opium, welches dem äussern Ansehen nach das beste war, gerade

die schwächste Tinctur gab, so weiss ich zur Herbeiführung einer gleichförmigern Wirkung dieses grossen, unentbehrlichen Arzneimittels nichts vorzuschlagen, was auch wirklich ausführbar wäre, — denn darauf kommt es doch vor Allem an. Andere Arzneien aus dem Pflanzenreiche, bei welchen mit Wenigem viel ausgerichtet werden soll, sind die narcotischen, scharfen Pflanzen. Auch bei ihnen findet, wie oben schon bemerkt, nach Standort, feuchten und trockenen Jahren, Pflanzenspecies, Alter, Aufbewahrungsart, u. s. w. eine gar grosse Verschiedenheit in der Wirkung statt. Die Digitalis und Belladonna, welche auf unserm Thüringer Walde und den nördlichen Alpen wachsen, sind weit kräftiger, als andere aus niederen Gegenden. In einer Gegend des hiesigen Regierungsbezirks, welche neptunischen Ursprungs ist, wächst ein Schierling, welcher in seiner Wirkung andere bei weitem übertrifft; anderer stark wirkender ausländischer Arzneien aus dem Pflanzenreiche nicht zu gedenken, von welchen man nicht einmal weiss, wie alt sie sind. Wenn nun aber bei dem Gebrauche dieser rohen Stoffe so viele Unsicherheit nachgewiesen werden kann, welche gleichwohl kaum zu ändern ist, so ist diess noch in einem weit höhern Grade bei den Extracten der Fall, welche aus diesen Pflanzenstoffen bereitet und in den Apotheken vorräthig gehalten werden. Diese, die sogenannten narcotischen Extracte, sind die unsichersten Arzneien von der Welt. Diess hier näher nachzuweisen, würde offenbar zu weitläufig seyn. Wie schon bemerkt, haben sich hierüber Geiger, Schultz und andere ehrenwerthe Männer ausgesprochen, auf welche verwiesen werden muss. Nur so viel stehe noch hier, dass die narcotischen Extracte fast alle ganz entbehrlich sind, insofern die schon an sich stark genug wirkenden Pflanzenstoffe selbst

statt der Extracte weit sicherer angewendet werden können. Könnte man sich dennoch nicht von der Nothwendigkeit der Beibehaltung einiger dieser Extracte trennen, so müssten sie wenigstens bis zum Trockenseyn abgedampft werden. Dann können sie sich nicht mehr zersetzen, und wenn einmal so viel Wärmestoff bei ihrer Bereitung eingewirkt hat, so wird auch der nicht mehr schaden, welcher sie ganz austrocknet. Das Alter und die Beziehungsweise der rohen vegetabilischen Stoffe müsste aber jederzeit in den Apotheken durch Lagerbücher nachgewiesen werden können, indem die sinnlichen Merkmale — eine chemische Untersuchung giebt es dabei nicht — keine hinreichende Controlle gewähren. Was weiter noch zur Begründung einer grössern Sicherheit in den Wirkungen der Arzneimittel Ausführbares zu unternehmen seyn möchte, bleibt, des Umfassenden dieses Gegenstandes wegen, einer anderweiten Untersuchung und Beurtheilung vorbehalten.

Was die Beantwortung der zweiten Frage anlangt, so wird es vor allen Dingen auf gewisse Grundsätze bei Verminderung der Arzneimenge ankommen. Meiner unvorgreiflichen Meinung nach dürften es nachstehende seyn: 1) Alle Arzneimittel von gleicher Wirkung, z. B. die Spirituosa, die bittern Extracte, die Salben, die Pflaster, die Chinasalze müssen bis auf wenige gestrichen werden. Dasselbe muss 2) mit allen Arzneien geschehen, welche sich im medicinischen Sinne zersetzen, die somit einem baldigen Verderben unterworfen sind und daher unsicher und unwirksam werden. 3) Alle zusammengesetzte Mittel, welche bloss in mechanischen Mischungen bestehen, folglich auf der Stelle bereitet werden können, lange vorräthig aber in ihrer Wirkung verlieren, dürfen nicht mehr vorräthig verlangt werden. Dahin gehören die oben

Digitized by

erwähnten Salben mit Metalloxyden. Alle Arzneien, welche sich überlebt haben, z. B. *Bolus alba*, *Bolus rubra*, *armena*, *Asphaltum*, *Baccae Myrtillorum*, *Cort. Pruni padi*, *Nuc. Juglandis*, *Granati* etc. müssen ebenfalls wegfallen. 5) Diess muss auch mit allen denen geschehen, welche durch bessere und wohlfeilere ersetzt werden können. So ist z. B. ein frisch bereitetes *Infusum Chamomillae* wohlfeiler und wirksamer, als das nicht ganz frische Kamillen-Wasser, welches somit entbehrlich ist. 6) Alle ausländische, nur irgend entbehrliche Mittel müssen abgeschafft werden, weil durchaus keine Controlle über ihr Alter möglich ist. Ueber die inländischen müsste hinsichtlich ihres Alters, wie oben bemerkt, ein Lagerbuch in den Apotheken den Nachweiss liefern.

Hiernach werden die destillirten Wässer füglich auf die Hälfte zu reduciren, und von den Blausäurewässern nur das Wasser der bittern Mandeln beizubehalten seyn. Alle destillirten Wässer, welche durch Oelzucker auf der Stelle bereitet werden können, müssen ohnehin wegfallen: *Aqua Valerianae*, *Menthae piperitae*, *Foeniculi* etc. So dürften auch 5 — 6 Syrupe das wahre Bedürfniss vollkommen decken. Die Franzosen haben in ihren Dispensatorien noch die *Syrup. Chinae*, *Gentianae*, *Ratanhiae*, *Absinthii* u. s. w. Meiner unvorgreiflichen Meinung, und dem hier Vorgetragenen nach würde nun bei Edirung eines neuen Apothekerbuchs eine wissenschaftliche Commission zusammentreten und kritisch, und nach den wahren Bedürfnissen der Kunst diejenigen Arzneien zu streichen haben, welche überflüssig und entbehrlich sind. Aber es müssten bei dieser Commission nur solche Aerzte zu Rathe sitzen, welche wenigstens 25 Jahr am Krankenbette beschäftigt gewesen sind. Mancher Knoten, der nicht zu lösen ist, müsste natürlich zerhauen werden.

Digitized by Google

Vor der Hand reducire man die Anzahl der Arzneien nur auf die Hälfte, wie es bereits in der Militair-Pharmacopoe geschehen, wie in wohleingerichteten Krankenhäusern bereits verfahren wird, wo, unter sonst weit ungünstigern Umständen, eben nicht mehr Kranke sterben und eben so viele gesund werden, wie die Praxis der Landärzte täglich beweist. Haben die Aerzte nur etwa 300 Arzeneien, so können sie nicht mehrere verschreiben, und hängt dennoch das Herz an einem oder dem andern Mittel, welches nicht im Apothekerbuche aufgeführt ist, nun, so wird es der Apotheker gern auf Verlangen anfertigen, und hat doch dabei den Nutzen, dass er nicht Hunderte von Mitteln hinstellen muss, welche Niemand verlangt. Die Lehrer der Materia medica müssen freilich ihre Vorträge nur auf diese Mittel beschränken, werden aber gewiss eben so weit kommen, als mit der bisherigen unnöthigen Menge. Sie werden auf diese Weise weit rationellere Aerzte bilden, wenn auch dem ältern Arzte, welcher auf jene Menge von Mitteln einstudirt ist, und sich gleichsam in sie verwickelt hat, vor der Hand noch frei gelassen werden muss, seinen Kreis von Mitteln zu wählen. Auf Einmal, das muss Jeder einsehen, lässt sich nicht Alles über den Haufen werfen, dagegen würden sich zu viele Stimmen erheben; die Sache muss vielmehr auf dem Wege der successiven *Reform* abgemacht werden. Es muss vor der Hand ein altes und ein neues Apothekerbuch bleiben: eins, was unübersehbar ist, und ein anderes, welches auf dem rationellen Punkte steht, auf welchen es gehört. Die Kunst wird an Sicherheit unendlich gewinnen, die Arzneien werden wohlfeiler und dadurch auch den weniger Bemittelten zugänglich werden, und frischer, wirksamer seyn; aller Unterschied zwischen grossen und kleinen Apotheken wird, wie gesagt, auf-

Digitized by Google

hören. Wollen wir nicht ernstlich in der Materia medica reformiren, so dürfen wir uns auch nicht wundern, wenn Revolutionen, wie z. B. die Homöopathie, der Brownianismus etc. ausbrechen. Es findet sich nun einmal am Krankenbette das nicht wieder, was die medicinische Stubengelehrsamkeit, die Scheidekunst und andere Hülfswissenschaften derselben aufgedrungen haben, und was keineswegs aus einer wirklichen Erfahrung im Zimmermann'schen Sinne hervorgegangen.

Der geneigte Leser erlaube mir hier noch zum Schlusse eine Begebenheit aus dem Leben eines freisinnigen Geistlichen zum Besten zu geben:

Erfurt und dessen Gebiet gehörte sonst zum Kurfürstenthume Mainz. Die katholische Religion wurde vom Kurfürsten selbst, die evangelische aber von dem zeitigen Senior Augustanae confessionis repräsentirt. Der Kurfürst, ein weiser gelehrter Fürst, nannte in seiner überall freundlichen Manier den Senior scherzweise: Herr College. Als man einst bei Tische auf den Unterschied der katholischen und evangelischen Religion zu sprechen kam, sagte der Kurfürst zu dem Senior unter Anderem: «Aber, Herr College, wir sind doch glücklicher als Sie, da wir 7 Sacramente, sie aber deren nur 2 haben»; worauf der Senior erwiederte: «Erlauben Euer Kurfürstliche Gnaden, wir sind bisher mit unsern 2 Sacramenten so ziemlich ausgekommen; mit Vielem hält man Haus, mit Wenigem kommt man aus.»

Ueber Anwendung einiger Arzneimittel;

von *E. Soubeiran.*

Im Jahre 1834 machte zuerst Dr. Turnbull Beobachtungen bekannt, über die guten Wirkungen des Veratrins gegen Nervenkrankheiten, und seit dieser Zeit sammelt er eine grosse Anzahl mit seinen ersten Beobachtungen übereinstimmende Thatsachen. Innerlich angewendet erzeugt das Veratrin Wärme im Magen, die sich bald auf die ganze Oberfläche des Körpers erstreckt, worauf ein angenehmes Gefühl von Frische folgt, wie wenn ein kühler Wind ihn auf seiner ganzen Oberfläche anwehte. Auf diese Weise angewendet, ist die Wirkung allgemein und das ganze Nervensystem wird davon ergriffen. Man fängt mit $^1/_{15}$ Gran alle 3 Stunden an, und übersteigt selten $1^1/_2$ Gran im Tage. Turnbull beobachtete übrigens niemals purgirende Wirkung, deren Magendie erwähnt.

Das Veratrin wird öfters äusserlich als Einreibung verordnet; seine Wirkung ist alsdann ganz örtlich. Es verursacht Wärme der Haut ohne Röthung oder Aufbrechen; bald stellt sich auf dem geriebenen Theil eine eigenthümliche Empfindung ein, welche Turnbull, der an sich selbst Versuche anstellte, mit den Wirkungen der Electricität verglichen hat, und die er desswegen und um Umschreibungen zu vermeiden, Electrostimulation genannt hat. Die Wirkung erstreckt sich gänzlich auf die Nerven, ohne dass das Circulirsystem dabei leidet, und ohne dass sich ein Anzeichen von Narcotismus einstellt. Die Einreibungen müssen bis zum Eintreten dieser Elektrostimulation fortgesetzt und täglich drei- oder viermal wiederholt werden.

Das Veratrin wurde bei schmerzhaftem Gliederzucken und bei Neuralgien angewendet. Turnbull verspürte bei Rheumatismus gute Wirkungen; die Einreibungen linderten den Schmerz und zogen eine geringe Feuchtigkeit auf dem trockenen Theil herbei. Zu gleicher Zeit wird das Veratrin innerlich gegeben und vorzugsweise noch seine Salze, welche eine stärkere Transpiration verursachen. Seine Vorzüge bestätigten sich auch bei chronischem Rheumatismus; die Einreibungen müssen aber längere Zeit fortgesetzt werden. In diesem Fall verbindet Dr. Turnbull oft Jodkalium oder Quecksilber mit dem vegetabilischen Alkali.

Auch in der Gicht leistet die Anwendung des Veratrins treffliche Dienste; es ist aber dabei unerlässlich, das Arzneimittel zu gleicher Zeit innerlich und äusserlich anzuwenden. Dr. Turnbull fand, dass das Veratrin nicht die Unannehmlichkeit des Colchicum hat, welches anfangs die Anfälle verzögert, ihnen aber eine starke Neigung lässt, häufiger wiederzukehren. Man begreift, dass die Wirkungen beider Substanzen nicht gleich sind, da die Eigenschaften des Colchicum von der Gegenwart eines, von dem Veratrin verschiedenen Körpers, dem Colchicin nämlich abhängen.

Die Anwendung des Veratrins wurde noch vortheilhaft gefunden in mehreren Krankheiten, wo das Nervensystem angegriffen ist; als Angina pectoralis, nervöses Herzklopfen, Magenkrämpfe.

Bei Hypertrophie des Herzens hat es den Kranken Linderung verschafft, besonders in Verbindung mit Jodkalium. Seine Anwendung als Einreibungen bekämpft mit Erfolg die Wadenkrämpfe; es ist sehr von Nutzen um die Schmerzen beim Zahnen der Kinder zu lindern. Endlich sind Einreibungen von Veratrin bei frischer Con-

tusion, wenn keine Aufschürfung der Haut dabei Statt fand, das Mittel, durch welches das Uebel am schnellsten heilt.

Die Formeln zur Anwendung des Veratrins oder der Sabadilla von Dr. Turnbull sind die folgenden:

Liniment von Veratrin.

Veratrin	½ Drachme
Olivenöl	1 Drachme
Fett	8 Drachmen
M.	

Einreibung von Veratrin.

Veratrin	1 Drachme
Rectific. Weingeist	2 Unzen.
Solve.	

Pillen von Veratrin.

Veratrin	1 Gran
Bilsenkraut-Extract	12 Gran
Süssholzpulver	12 Gran
Zu 12 Pillen.	

Liniment von Veratrin und Jodkalium

Veratrin	24 Gran
Jodkalium	36 Gran
Fett	8 Drachmen
M.	

Liniment von Veratrin und Quecksilber.

Veratrin	½ Drachme
Quecksilbersalbe	8 Drachmen
M.	

Mit den Sabadillsalzen, in gleicher Dosis genommen, stellt man sich die entsprechenden Präparate dar.

Sabadill - Tinctur.

Sabadillpulver	1 Theil
Rectific. Weingeist	2 Theile.

Man lässt 6 Tage lang maceriren, presst aus und filtrirt.

Sabadillextract erhält man durch Verdampfung der vorhergehenden Tinctur.

Sabadill - Pillen.

Weingeistiges Sabadillextract	2 Gran
Süssholzpulver	24 Gran
Syrup	q. s.

Zu 12 Pillen.

Das Delphin besitzt dem Veratrin analoge Eigenschaften. Wenn man den Arm mit Delphin einreibt, das mit Fett gemischt ist, so erzeugt sich Wärme, Prickeln in der Haut, eine schwache Röthe, und eine Art von Schauer in dem geriebenen Theil, Erscheinungen, die nach einigen Stunden ganz verschwinden. Die Wirkungen des Delphins gegen schmerzhaftes Gliederzucken und Neuralgien stehen denen des Veratrins nicht nach; und da es keinen Brechreiz veranlasst, so muss es bei Behandlung von Neuralgien der Zunge oder anderer Theile des Mundes vorgezogen werden.

Bei Zahnweh giesst man die Einreibung von Delphin in die Höhlung oder reibt das Zahnfleisch damit ein; es ist auch von Nutzen in der Wassersucht, wo es eine schnellere Resorption der ergossenen Flüssigkeiten bedingt. Die Gaben und Anwendungsart beider Alkaloide sind übrigens dieselben, und die vorstehenden Formeln können

benutzt werden, wenn man das Veratrin durch Delphin ersetzt. Es ist zu beachten, dass das Delphin, dessen sich Dr. Turnbull bediente, durch Präcipitation der schwefelsauren Auflösung des Alkaloids durch Salpetersäure nach der Methode von Couërbe gereinigt wurden.

Das *Aconitin* wurde 1834 von Dr. Turnbull entdeckt. Ich habe vor einem Jahre in meinem Traité de Pharmacie ein Verfahren von Hrn. Berthemot zu seiner Darstellung bekannt gemacht. Geiger und Hesse[1]) haben ebenfalls eine Darstellungsweise angegeben, allein aus der Beschreibung, welche sie von der Substanz geben, scheint hervorzugehen, dass diess nicht die wirksame Materie des Eisenhutes ist, welche diese Chemiker dargestellt haben. Das Aconitin von Geiger und Hesse hat einen scharfen Geschmack, der aber weder die Stärke noch das Bleibende hat, wie der des Eisenhuts; es erweitert die Pupille. Aber sowohl der Eisenhut als das Aconitin von Dr. Turnbull haben einen scharfen und bleibenden Geschmack und erzeugen ein Gefühl von Erstarrung der Zunge, welches einige Stunden lang anhält; sowohl der Eisenhut als das Aconitin ziehen die Pupille stark zusammen, statt sie zu erweitern; diess ist die auffallendste Wirkung. Bringt man ein wenig von einem Gemenge von Fett und Aconitin auf das Auge, so ist die Empfindung anfangs beinahe unerträglich, und die Pupille zieht sich stark zusammen. Der bei einer seit mehreren Jahren mit Staar behafteten Person, bei welcher die Pupille unbeweglich war, angestellte Versuch, veranlasste eine beträchtliche Contraction dieses Organs.

Auf die Haut eingerieben erzeugt das Aconitin Hitze, eine Art von Schauer und eine Erstarrung, die einige

---

[1]) Vgl. diese Annalen IV, 66 u. VII, 276.

Stunden lang anhält. Es wurde wie das Veratrin innerlich und äusserlich gegen dieselbe Affectionen und mit gleichem Erfolge angewendet. Es ist dem Veratrin vorzuziehen, wenn es sich darum handelt, die Haut an Stellen, wo sie sehr dick ist, einzureiben. Bei Behandlung der verschiedenen Nervenaffectionen wechselte Dr. Turnbull oft die Anwendung der 3 Alkaloide und unterhielt so eine Beständigkeit der Wirkung, welche die fortgesetzte Anwendung von nur einem dieser Körper nicht würde gewährt haben. Die von Dr. Turnbull angegebenen Formeln von Aconitin sind die folgenden:

Liniment von Aconitin.

Aconitin	18 Gran
Olivenöl	36 Gran
Fett	3 Drachmen
M.	

Einreibungen von Aconitin.

Aconitin	9 Gran
Rectific. Weingeist	2 Unzen
Solve.	

Pillen von Aconitin.

Aconitin	1 Gran
Süssholzpulver	16 Gran
Syrup	q. s.

Zu 16 Pillen, wovon man jede Stunde eine giebt.

Da der Preiss des Aconitins sehr hoch ist, so ersetzt es Turnbull oft durch folgende Zubereitungen von Eisenhut.

Tinctur von Eisenhut.

Pulver von Eisenhutwurzel	1 Theil
Rectificirter Weingeist	2 Theile

Digitized by Google

Nach sechstägiger Maceration wird ausgepresst und filtrirt. Die Dosis ist 5 Tropfen 3mal täglich.

Weingeistiges Eisenhutextract.

Diess ist die vorstehende Tinctur zur Extractconsistenz abgedampft.

Pillen von Eisenhut.

Weingeist-Eisenhutextract	2 Gran
Süssholzpulver	12 Gran
Syrup	q. s.

zu 12 Pillen, wovon man alle 3 Stunden eine giebt.

Das Veratrin, Delphin und Aconitin wurden von Turnbull mit Erfolg zur Heilung von einigen Augenkrankheiten angewendet, und immer waren die Erfolge entschiedener, wenn man diese Alkaloide alle 3 oder 4 Tage sich wechselsweise folgen liess. Iritis und frischer schwarzer Staar wurden durch ihre Anwendung vollständig geheilt; oft auch die Undurchsichtigkeit der Hornhaut und der graue Staar. Die Behandlung war immer local; man machte 1/4 Stunde lang Einreibungen auf die Stirne, 2 oder 3mal täglich. Die dabei benutzten Vorschriften sind die, welche wir schon erwähnten, mit Ausnahme folgender:

Tinctur von Stephanskörnern.

Pulver von Stephanskörnern	1 Theil.
Rectific. Weingeist	2 Theile.

Nach sechstägiger Maceration wird ausgepresst und filtrirt.

Die im Allgemeinen so schlecht gekannten Ohrenkrankheiten wurden oft durch Anwendung dieser Mittel geheilt, bald durch Einreibungen vor oder hinter das Ohr, bald durch Einreibungen des Medicamentes in dem

Digitized by Google

Gehörgang selbst. Eine der auffallendsten Wirkungen ist die Wiederherstellung des Ausflusses von Ohrenschmalz wenn dieser aufgehört hatte oder krankhaft war, und zu gleicher Zeit sieht man das Brausen und unangenehme Sausen verschwinden, welches so oft diese Art von Uebeln begleitet. Gute Resultate wurden erhalten bei Taubheit durch Anschwellungen der Tonsillar-Drüsen veranlasst; es wurden dann Einreibungen auf die Drüsen selbst gemacht; denn wenn die Taubheit von einer Verstopfung der Eustachischen Röhre herrührt, wie diess nach Scharlachfieber vorkommt, oder wenn die Krankheit Folge einer nervösen Affection oder der Paralyse ist. Die Alkaloide waren noch sehr von Nutzen zur Linderung von Ohrenschmerzen, ziemlich häufig bei Kindern; man behandelt sie durch Einreibungen. Das Veratrin ist den Kranken im Allgemeinen unangenehmer, da es ihnen oft Eckel erregt. Aconitin oder Zubereitungen von Eisenhut erzeugen immer eine beträchtliche Erstarrung des Ohrs.

Bei Behandlung von Ohrenkrankheiten werden die Einreibungen von Veratrin, Delphin und Aconitin oder die Zubereitung von Stephanskörnern und Eisenhut auf schon angeführte Weise angewendet.

Wenn man diese Materien in das Ohr bringen will, so bedient man sich vorzugsweise folgender Zubereitungen; nachdem sie in den Gehörgang eingegossen sind, verstopft man diesen mit etwas Baumwolle.

Tropfen von Veratrin.

Veratrin	9 Gran
Rectific. Weingeist	1 Drachme

Solve. Auf gleiche Weise bereitet man Tropfen von Delphin und Aconitin.

(Journ. de Pharm. Juin 1837. p. 306.)

Ueber Aqua mercurialis simplex s. ad Vermes;

von *A. Wiggers.*

Unter den wurmtreibenden Mitteln stand, besonders in den früheren Zeiten, ein mit metallischem Quecksilber gekochtes Wasser, die sog. *Aqua mercurialis simplex s. ad Vermes*, in Ansehen. Die Bereitung desselben ist zu bekannt, als dass sie hier wiederholt zu werden bedürfte. Späterhin wurde bezweifelt, dass dieses Wasser irgend etwas nütze, da es wohl nur reines Wasser sey und kein Quecksilber aufgenommen haben könne. Diese Vermuthung wurde dann zur Gewissheit, als man durch Versuche fand, dass weder das Quecksilber dabei an Gewicht abnahm, noch dass man in dem Wasser durch Reagentien Quecksilber nachweisen könne, wovon die natürliche Folge war, dieses Mittel ausser Gebrauch zu setzen, obschon die Erfahrungen der Aerzte nicht in Abrede gestellt werden konnten.

Da Quecksilber das Wasser nicht zersetzen kann, um hier im oxydirten Zustande aufgelöst zu werden, so ist es klar, dass, wenn wirklich beim Kochen von dem Quecksilber dem Wasser etwas mitgetheilt wird, dieses nur als Metall davon aufgenommen werden kann, und mithin Reagentien darauf keine Wirkung ausüben können. Die vorhin erwähnten Versuche mit Reagentien beweisen also nicht die Abwesenheit von Quecksilber in dem Wasser. Gehet ferner Quecksilber in das Wasser über, so kann dieses nur in seinem gasförmigen Zustand geschehen, eine Vorstellung, die nicht ungereimt erscheint, in so fern das Quecksilber, wie jeder andere flüchtige, flüssige Körper, seine, obgleich geringe, Tension hat, und also

Digitized by Google

bei jeder Temperatur Gasform annehmen kann. Da alle Gase von Wasser eingesogen werden, so dürfte das Quecksilbergas keine Ausnahme machen. Diese Vermuthungen haben sich durch einige Versuche vollkommen bestätigt.

Ich fand wie meine Vorgänger, in dem mit Quecksilber gekochten Wasser mit Reagentien durchaus keine Andeutung auf dieses Metall, auch nicht, wenn ich es durch Abdunsten concentrirt hatte. Vermischte ich aber das Wasser mit etwas Salpetersäure und verdunstete es dann auf einen kleinen Rückstand, etwa 8 Unzen auf 3 — 4 Tropfen, so erhielt ich in diesen mit Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür (diess letztere ist nämlich eins der empfindlichsten Reagentien auf Quecksilber, wodurch es unter sehr charakteristischen Erscheinungen aus allen seinen Verbindungen reducirt wird) unzweifelhafte Reactionen auf Quecksilber. Aber die Menge desselben ist in Uebereinstimmung mit seiner geringen Tension nur gering, und es würden grosse Mengen des Wassers erforderlich seyn, wenn man die davon aufgenommene Menge Quecksilbers bestimmen wollte.

Hat demnach die Aqua mercurialis simplex wirklich wurmtreibende Eigenschaften, so würden sie sich erklären lassen, und vielleicht dürfte diese Erfahrung dazu beitragen, dieses Mittel in den Arzneischatz wieder aufzunehmen.

Ueber die pharmaceutische Bereitung des Amygdalins.

Die letzten wissenschaftlichen Untersuchungen über die Natur des Amygdalins haben beiläufig auch zu der Idee geführt, dasselbe als Arzneimittel in Vorschlag zu bringen, da es durch die sichere berechenbare Art, wie es sich in einer Süssmandel-Emulsion in blausäurehaltiges Bittermandelöl verwandelt, vor den bisher angewandten mehr oder weniger unsicheren Formen der Blausäure entschiedene Vorzüge zu versprechen schien. Es waren aber vor allen Dingen Versuche an Kranken erforderlich, um die Gleichartigkeit seiner Wirkungen namentlich mit der *Aqua amygd. amar. conc.* durch die Erfahrung zu bestätigen. Ein ausgezeichneter Arzt war sogleich bereit, solche Versuche in dem Hospitale, dessen Vorsteher er ist, anstellen zu lassen. Aber während die Bereitung des Amygdalins für andere durchaus keine Schwierigkeiten dargeboten hatte, wollte sie den Apothekern, die mit dessen Bereitung zu jenen Versuchen beauftragt waren, nicht oder nur unvollständig gelingen. Hierdurch glaubten sie berechtigt zu seyn, die praktische Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Mittels ganz in Abrede stellen zu müssen, indem sie überdem erklärten, dass die, 2 Unzen der *Aq. amygd. amar. conc.* aequivalenten, 17 Gran Amygdalin auf mehr als $1\frac{1}{2}$ Rthr zu stehen kämen, ohne dass noch der Apotheker dabei einen Gewinn habe.

Damit wenigstens nicht Vorurtheile die Einführung eines vielleicht guten Arzneimittels vereiteln, soll, auf den Grund wiederholter, genauer Versuche, gezeigt werden, dass jene Annahmen grundlos und voreilig sind, und

Digitized by Google

dass die Kosten für 17 Gran Amygdalin dem Apotheker noch auf keine 3 Groschen zu stehen kommen. Was übrigens die Bereitung an sich betrifft, so ist dazu nur die gewöhnliche Geübtheit in der Darstellung pharmaceutischer Präparate erforderlich.

1 Pfund (= 16 Unzen) bittere Mandeln kostet 8 Ggr. und liefert durch kaltes Pressen durchschnittlich 5 Unzen fettes Oel.

Die 11 Unzen Masse liefern durch Auskochen mit Alkohol als Minimum 120 Gran Amygdalin.

Zu dieser Extraction sind höchstens 3 Pfund Spiritus vini rectificatissimus erforderlich, wovon wenigstens $^2/_3$ durch Abdestilliren wieder erhalten werden. Es geht also 1 Pfund Alkohol verloren, was höchstens zu 7 Ggr. zu veranschlagen ist.

Zur Ausscheidung des Amygdalins aus der abdestillirten Alkohollösung und zu dessen Reinigung wird ungefähr $^1/_2$ Pfund Aether gebraucht, wovon wenigstens die Hälfte wieder gewonnen werden kann. $^1/_4$ Pfund Aether kostet $2^1/_2$ Ggr.

Für verbrauchtes Feuermaterial mögen noch $2^1/_2$ Ggr. in Anschlag gebracht werden; es betragen also die ganzen Ausgaben für die Darstellung von 120 Gran Amygdalin 20 Groschen. Wenn aber 120 Gran 20 Ggr. kosten, so kosten 17 Gran noch nicht ganz 3 Groschen.

Hierbei sind aber die 5 Unzen fettes Oel, welche als Nebenproduct erhalten werden, gar nicht in Rechnung gebracht worden. Dieses Oel ist bekanntlich für den Apotheker nicht unbrauchbar und werthlos, zumal wenn er es, wie es zu geschehen pflegt, für Süssmandelöl verkauft, wovon nach der Taxe die Unze 5 Ggr. kostet.

Wird nun in der Taxe, in ungefährer Uebereinstimmung mit den allgemeinen Preisbestimmungen derselben, der Gran Amygdalin zu $^1/_2$ Ggr. angenommen, so

nimmt der Apotheker für die 120 Gran Amygdalin, die ihn selbst höchstens 20 Ggr. gekostet haben, 60 Ggr. ein, er hat also, abgesehen von dem Gewinn an der Emulsion, in der es gegeben wird, einen reinen Gewinn von 1 Thlr. 16 Ggr. — 17 Gran Amygdalin aber, entsprechend 2 Unzen *Aq. amygd. amar. conc.*, würden dem Patienten $8^1/_2$ Ggr. und nicht 1 Rthlr. 12 Ggr. kosten.

In dieser Berechnung sind, wie man sieht, die Maxima und Minima immer zu Gunsten des Apothekers angenommen. Die ganze Arbeit stellt sich natürlicherweise für ihn um so günstiger, mit je grösseren Massen er sie auf einmal vornimmt. Ausserdem ist nicht zu bezweifeln, dass die Bereitung des Amygdalins noch Verbesserungen fähig ist, und denkenden Pharmaceuten wird es nicht schwer werden, Methoden aufzufinden, durch welche diese Substanz noch wohlfeiler bereitet werden kann.

In Betreff der Bereitung wäre noch hervorzuheben, dass die so fein wie möglich gestossene Mandelmasse nicht warm und nicht mit Wasserzusatz gepresst werden darf, sondern kalt und ohne Wasser. Durch das heisse Pressen, und namentlich durch die Behandlung mit Wasser würde viel Amygdalin zerstört werden. Zur Extraction muss *Spir. vini rectificatissimus* angewendet werden; bei Anwendung von schwächerem werden nicht allein zu viel andere Substanzen ausgezogen, sondern es wird auch Amygdalin zerstört, wie dann an dem Bittermandelgeruch zu bemerken ist. Aus der ausgekochten Mandelmasse muss man die letzten Antheile von Auflösung, die nicht von selbst ausfliessen, durch Pressen zu erhalten suchen. Auch lohnt es sich der Mühe, den auch hierauf noch zurückbleibenden Alkohol durch Destillation mit Wasser daraus abzuscheiden. Man bekommt ihn frei von Bittermandelgeruch.

Digitized by Google

Es scheint besser zu seyn, zu wenig als zu viel Alkohol von den erhaltenen Extractionen abzudestilliren. Selbst wenn man nur die Hälfte abdestillirt hat, so scheidet sich aus der rückständigen Auflösung, nachdem man sie mit Aether vermischt hat, wenn auch erst nach einigen Tagen, der grösste Theil des Amygdalins ab.

Endlich wäre noch zu bemerken, dass für die medicinische Anwendung des Amygdalins die Reinigung vom fetten Oel durch blosses Pressen hinreichen möchte, die nachherige Behandlung mit Aether also noch gespart werden kann.

Bereitung des Aquae Amygdalarum amararum, mit Berücksichtigung der im XXII. Band dieser Annalen mitgetheilten Beobachtungen;

von *F. Mohr.*

(Vorarbeiten zur Pharmacopsea universalis.)

Die Versuche von **Liebig** und **Wöhler** über die Verwandlung des *Amygdalins* in Bittermandelöl und Blausäure deuten den richtigen Gesichtspunkt an, aus dem die Darstellung eines constanten und kräftigen *Aq. Amygdalar. amar. conc.* erstrebt werden muss.

Es kommt darauf an, dass die vom fetten Oel befreiten Mandelkleien mit vielem Wasser in Berührung kommen und eine Zeitlang darin bleiben, ehe sie destillirt

werden. Ueber die eigentliche Stärke eines officinellen Bittermandelwassers haben wir keinen sichern Anhaltepunkt, denn die Prüfung durch Abwägung des daraus gewonnenen Berlinerblaues ist mehr ersonnen, als je mit Erfolg ausgeführt worden. (Ann. 21, 155) Bis jetzt hat noch Niemand dieses Präparat in zu grosser Stärke dargestellt und es bleibt demnach ein bestimmter Gesichtspunkt, dieses Wasser in möglicher Stärke darzustellen.

Die Darstellung des Wassers aus einer Retorte ist mit zu grossen Schwierigkeiten verbunden, die sich wegen der eigenthümlichen Form der Retorte nicht heben lassen, als dass darauf ferner einzugehen wäre. Es bleibt also nur die Darstellung in der gewöhnlichen Destillirblase, oder im Beindorf'schen Apparat zu berücksichtigen.

Selbst in der geräumigen Destillirblase tritt das Anbrennen und Uebersteigen der coagulirten Masse bei einigermassen raschem Feuer sehr leicht ein; dagegen fand ich, dass das Hineinleiten von Wasserdämpfen in die emulsive Flüssigkeit das Emulsin zum Gerinnen bringt, ohne ein Uebersteigen zu veranlassen, in dem die geronnenen Flocken durch das Durchdringen der Dampfblasen zerrissen und in feinen Flöckchen, die keinen Zusammenhalt mehr haben und sich leicht zu Boden setzen, umher zerstreut werden. Nun darf freilich der Besitz eines zu diesem Zwecke passenden Apparates nicht vorausgesetzt werden, allein es lassen sich dessen Vortheile durch ein einfaches mechanisches Verfahren leicht für den vorliegenden Zweck erreichen. Man verhindere nur, dass die Emulsion den Boden des Destillirgefässes berühre. Man legt eine Schichte Stroh von 2 Zoll Höhe oder noch darüber auf den Boden der Destillirblase, und breitet dann ein Stück grobes Leinenzeug, wie man es zu Kräutersäcken gebraucht, darüber so aus, dass es an den

Wänden noch in die Höhe steht. Man giesst nun reines Brunnenwasser in die Blase, bis es über dem Tuche sichtbar wird, und giesst alsdann die vorher schon *lauwarm* angebrühte Emulsion ohne heftige Bewegung so auf das Tuch, dass sie sich nicht merklich mit dem darunter liegenden Wasser vermischt.

Das Anbrühen der Emulsion geschieht desshalb absichtlich vorher in einem andern Gefässe, weil bei dem nöthigen Umrühren das Gelangen der Emulsion auf den Boden der Blase nicht zu verhindern wäre.

Auf die Kleien von 1 Pfund bitteren Mandeln giesst man etwa 30 Pfund Wasser von 40 bis 50° C. Wärme, und lässt das Ganze, unter mehrmaligem Umrühren, 2 bis 3 Stunden lang bedeckt stehen. Der Geruch dieser Emulsion ist sehr kräftig und betäubend.

Die Destillation des so zugerichteten Gemenges geht, wenn man das Feuer langsam steigert, was immer erforderlich ist, sehr leicht und ohne alle Unfälle vor sich; es ist eine eigentliche Dampfdestillation; die reinen Wasserdämpfe durchdringen vom Boden aus das Stroh und Tuch, coaguliren das Emulsin, welches nun nicht mehr leicht durch das Tuch hindurchfällt, und reissen die flüchtigen Stoffe mit über. Das Verfahren ist zwar schon vielfach angewendet, jedoch noch nicht allgemein bekannt.

Sobald das Kochen einmal so weit ist, dass die Dampfblasen sich oben öffnen, ist keine Gefahr des Uebersteigens mehr vorhanden.

Etwas anders stellt sich die Operation im Beindorfschen Apparate, dessen Verbreitung unter den Pharmaceuten bereits so allgemein ist, dass mit Recht darauf reflectirt werden muss. Den Besitzern des Apparates ist die Beschreibung ohne Zeichnung klar, für die Nichtbesitzer desselben hat sie geringes Interesse.

Wollte man die Emulsion der Mandeln in das innere Gefäss hineinbringen, worin gewöhnlich die Kräuter und Blumen zu liegen kommen, so würde der Wasserdampf nicht hindurchdringen, sondern die Infundirbüchsen aufheben und dort entweichen. Diess ist einer der gegründetsten Einwürfe gegen den Beindorf'schen Apparat, dass man seinen Dampf nicht durch eine Flüssigkeit hindurchtreiben kann, selbst wenn sie nur 1 Zoll hoch wäre. Kein grösserer Fehler kann aber begangen werden, als wenn die Besitzer des Apparates die Mandelkuchen zerbrechen, sie als trockne Substanz auf das Sieb legen und nun die Wasserdämpfe hindurchtreiben. Das Emulsin wird hier im ersten Augenblicke coagulirt, denn es kommt ja das Wasser nur als Dampf hinzu und dieser ist siedend heiss; bei der schlechten Leitungsfähigkeit der Mandelkuchen ist die äussere Rinde bereits coagulirt, während die Masse innen kaum warm wird; die inneren Theile werden aber zuletzt bloss durch Wärme coagulirt ohne mit Wasser in Berührung zu kommen. Das so gewonnene Wasser ist im höchsten Grade schwach und ohne alle Gegenrede zu verwerfen. Nachdem wenige Unzen übergegangen sind, hat es bereits fast keinen Geruch und Geschmack mehr.

Die Besitzer der Beindorf'schen Apparate können sich nur auf eine Weise aus diesem Dilemma heraushelfen: sie müssen den inneren Kessel, worin sonst die Kräuter zu liegen kommen, (mit Herausnahme des Siebes) ganz leer lassen, und den äusseren Wasserkessel gerade so behandeln, wie oben bei der Blase angedeutet worden ist.

Zu unterst Stroh, dann Tuch oder Binsenmatten, darauf die Emulsion und zuletzt vorsichtige Destillation. Es wird alsdann ein äusserst kräftiges Wasser gewonnen. Im ersten Augenblicke ist es ganz milchweiss, wie wenn

Digitized by Google

die Emulsion übergestiegen wäre, dann aber klärt es sich vollkommen auf, was diese Besorgniss widerlegt.

Hat man die den Mandeln gleiche Gewichtsmenge übergezogen, so ist der Nachlauf noch bedeutend stärker als das zu Anfang übergehende Wasser, wenn man die Mandelkuchen trocken mit Dämpfen destillirt. Das erhaltene ganz klare Wasser wird jedoch mit der Zeit trüb, und fast milchweiss, bleibt aber im Geruche und Geschmacke immer sehr stark.

Von 2 Pfund Mandeln wurden, nachdem die 2 ersten Pfunde des Destillats als officinell abgenommen waren, noch 2 Pfund übergezogen, welche ganz klar waren. In einer offenen Flasche stehen gelassen, wurden sie trüb, zuletzt ganz milchweiss, und nahmen sehr stark an Geruch nach dem ätherischen Oele der bittern Mandeln zu.

Weingeist machte die trübe Flüssigkeit vollkommen klar, welches für die letztere Annahme spricht; Blausäure war dagegen nicht darin zu entdecken; der Geschmack war sehr bitter, dem ätherischen Oele ähnlich. Es setzten sich zuletzt Flocken ab. Nach drei Monaten wurde keine Veränderung der milchweissen Farbe, noch eine Abnahme des Geruches bemerkt, obgleich die Flasche offen stand, und diese drei Monate in den heissen Sommer trafen.

In der klaren, über dem coagulirten Emulsin stehenden Flüssigkeit ist noch etwas Emulsin aufgelöst; mit Säuren versetzt fällt es daraus nieder und die Flüssigkeit wird schwach röthlich.

Liquor Kali caustici, ohne Filtration bereitet.

(Vorarbeiten zur Pharmacopoea universalis.)

Die Bereitung einer reinen Aetzkaliflüssigkeit, möglichst frei von Kohlensäure und färbenden Substanzen, ist eine Arbeit, welche eine Menge Rücksichten in Anspruch nimmt. Es sollen hier einige berührt werden, welche sehr häufig übersehen werden und sogar selten in den Lehrbüchern angegeben sind.

Was zuerst das Löschen des Kalkes betrifft, von dem so sehr viel abhängt, nicht nur wegen der zu verbrauchenden Menge, sondern hauptsächlich wegen des Abscheidens der Flüssigkeit, so muss hier fast allen darüber bestehenden Angaben geradezu widersprochen werden. Es wird allgemein empfohlen, den Kalk mit so viel Wasser zu besprengen, dass er zu einem feinen Pulver zerfalle. Versetzt man ein solches, mit der grössten Vorsicht bereitetes Pulver von Kalkhydrat mit Wasser, so erhält man eine dünne Kalkmilch und auf dem Boden setzen sich sehr viele Knötchen und Klümpchen ab, die sich nur mit einer Keule zertheilen lassen, und deren Bildung sehr nachtheilig ist. Diese Klümpchen überziehen sich von aussen mit kohlensaurem Kalk, und bleiben innen ätzend, so dass der darin befindliche Kalk der Wirkung ganz und gar abgeht. Der dadurch verlorene Kalk würde nun leicht zu übersehen seyn, wenn nicht der Bodensatz dadurch so sehr vermehrt würde, dass sich von dem eigentlichen Producte sehr wenig abschiede, und also der Hauptzweck verloren ginge. Daher kommen auch die sehr verschiedenen Angaben über die Menge des zu ver-

Digitized by Google

brauchenden Kalkes. Sicherlich hat aber Niemand weiter neben das Schwarze geschossen als die Pharmacopoea borussica. Sie nimmt auf 1 Theil kohlensaures Kali, welches leicht noch $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ fremder Stoffe (salzsaures Kali, schwefelsaures Kali, Kochsalz, Kieselerde, Wasser) enthält, 2 Theile *Calcaria usta pulverata*, also nicht einmal gelöschten Kalk. Wenn nun auf 1 Theil chemisch reines kohlensaures Kali 0,4 Theile reiner Kalk zur Zersetzung hinreichen, so ist die vorgeschriebene Menge mehr als das 5fache von der eigentlich dazu nöthigen Menge.

Neben dem unnützen Verluste des Kalkes wird das Sediment hier so stark, dass nur sehr wenige Flüssigkeit durch Filtration davon abgeschieden werden kann. Will man zur Trennung der Kieselerde gerne einen Ueberschuss von Kalk anwenden, so ist derselbe schon in den 0,4 Theilen enthalten, wenn man kein reines kohlensaures Kali, sondern solches *e cineribus clavellatis* anwendet. Der gepulverte Kalk wirkt, wenn er in die kochende Flüssigkeit kömmt, so heftig, dass fast jedesmal die Masse überzusteigen droht; dieses geschieht sowohl durch die Spitzenwirkung eines trocknen Körpers, als durch die beim plötzlichen Löschen in siedend heisser Lauge entstehende Wärme und Dampfbildung.

Der Kalk muss demnach, ehe er in die kochende Lösung kömmt, aufs feinste vertheilt seyn, damit man mit möglichst geringer Menge den Zweck erreiche, weil hier das Zuviel schadet.

Da die Tüncher sich zum Anstreichen eines sehr feinvertheilten schmantigen Kalkes bedienen, so schien es nicht unzweckmässig, statt der Lehrbücher der Chemie einen Tünchermeister zu Rathe zu ziehen, und man erfuhr dabei, dass alle Chemiker und Pharmaceuten beim

Löschen des Kalkes zu wenig Wasser anwenden. Nimmt man nur so viel Wasser, um trocknes Hydrat zu erhalten, so ist die Bildung der Klümpchen und Knötchen unvermeidlich, und die Tüncher nennen einen solchen Kalk im Löschen verbrannt; er ist zum Tünchen unbrauchbar, weil sich die Knötchen immer zu Boden setzen. Das Geheimniss des Kalklöschens besteht darin, den Kalk unmittelbar mit einem Ueberschuss von Wasser in Berührung zu bringen, so dass es sogleich hoch über dem Kalke steht. Man giesst die dreifache Menge Wasser sogleich auf den Kalk, bedeckt das Gefäss und lässt es bis zum vollkommenen Löschen ruhig stehen. Die dabei entwickelte Wärme und das Aufkochen bringt die Masse so in Bewegung, dass sie sich vollständig mischt, und zuletzt zum zartesten Schmante gesteht. Bei diesem Löschen wird auch kein Kalkpulver weggeführt, wie diess immer beim trocknen Löschen geschieht. Niemals ist bei diesem Verfahren der Zweck verfehlt worden, ausser, wenn zu wenig Wasser vorhanden war; alsdann muss man schnell, noch während des Löschens, Wasser zusetzen, denn die einmal erhärteten Knötchen vertheilen sich von selbst nicht mehr, sondern nur durch mechanische Hülfe; das Product des Löschens darf kein Pulver, sondern muss ein Brei seyn. Von einem so zubereiteten Kalkrahme reichen 0,4 hin, um 1 kohlensaures Kali zu causticiren. Hat man wenig Kalk zu löschen, so dass die entstehende Wärme die Temperatur der Gefässe nicht zu erhöhen vermag, so giesst man warmes Wasser auf den Kalk, wobei die Reaction sogleich beginnt.

Das kohlensaure Kali (*e cineribus clavellatis*) wird in der zwölffachen Menge Wasser gelöst; es ist jedoch ganz überflüssig, erst eingetrocknetes *Kali carbonicum* anzuwenden, sondern man nimmt sogleich die Flüssigkeit

22*

die von kaltem Wasser aus einem Ueberschusse von roher Pottasche ausgezogen wird.

Indem man $^1/_2$ Unze dieser Flüssigkeit, die durch Decanthation klar erhalten wird, eindampft, ersieht man die Menge des in der Masse enthaltenen Kali's, und von diesem Gewichte die Hälfte, höchstens $^2/_3$ nimmt man an Kalk, und löscht ihn, wie oben beschrieben wurde. Zugleich ersieht man aus der Eindampfungsprobe, wie viel Wasser man noch zusetzen muss, um die 10 bis 12fache Verdünnung des kohlensauren Salzes zu erreichen. Die Zersetzung geschieht in einem gusseisernen cylindrischen Gefässe, so hoch als weit, indem man die Kaliflüssigkeit zum Kochen bringt, den Kalk in kleinen Portionen hinzufügt, und jedesmal einige Minuten lang kochen lässt, damit der kohlensaure Kalk sich verdichte und gut absetze. Wenn die Reactionsprobe die vollständige Zersetzung anzeigt, kocht man noch $^1/_4$ Stunde bei verschlossenem Gefässe und lässt nun das Ganze gut absetzen. Schon nach 3 bis 4 Stunden kann man die klare, noch warme Flüssigkeit durch einen Heber von Glas mit bequemer Aspirationsvorrichtung in Flaschen abziehen und darin zunächst verschlossen aufbewahren. Man setzt nun nochmal Wasser dem Sedimente zu, etwas weniger als das erstemal, kocht wieder $^1/_2$ Stunde lang, was jedoch auch unterbleiben kann, und zieht nochmal mit dem Heber gut ab. Sollte hier auch etwas Kalk mitlaufen, so hat diess nichts zu sagen, weil es sich in dem Ballon, worin man die Flüssigkeiten bewahrt, sehr klar absetzt. Den Rest des Kalkes wirft man weg. Das noch darin steckende Kali zu gewinnen, lohnt nicht die Mühe, denn es ist sehr verdünnt, und wird beim Filtriren kohlensauer. Die Vermeidung der Filtration ist sehr wesentlich, weil dabei immer viel Kohlensäure angezogen wird, und auch die

Flüssigkeiten sich jedesmal etwas mit Humussäure färben, welche Farbe beim Einkochen sehr stark hervortritt. Lässt man auch die gekochten Massen mit dem gusseisernen Deckel bedeckt über Nacht im Laboratorium stehen, so ziehen sie dennoch fast keine Spur von Kohlensäure an, besonders wenn man die Vorsicht gebraucht, nach dem Aufhören des Kochens das Gefäss fast bis an den Rand noch mit Wasser zu füllen.

Dasselbe Kochgefäss wird nun vom Kalksedimente gereinigt, zu $^2/_3$ mit den klaren Laugen gefüllt, und diese bei heftigem Feuer eingekocht. Nützlich ist es, das Gefäss mit einer Blechplatte zu bedecken, die in der Mitte ein rundes Loch hat, aus dem fortwährend Wasserdampf entweicht, ohne dass Luft hineindringen kann.

Bei freiem Feuer und offenen Gefässen ist beim heftigsten Kochen ein Zutreten von Kohlensäure nicht zu vermeiden. Nach der Concentration lässt man wieder im Gefässe selbst erkalten und absetzen, und zieht mit Hebern in die Aufbewahrungsgefässe über. Dieses Kali in silbernen Schalen eingedampft und geschmolzen, giebt ein blendend weisses, fast ganz kohlensäurefreies Präparat. Ausserdem, dass diese Methode das schönste Product liefert, ist sie noch die am leichtesten auszuführende, die reinlichste und wohlfeilste. Die Vermeidung der Filtration ist bei sehr vielen Operationen mit dem grössten Vortheil eingeführt worden, z. B. bei *Sulphur praecipitatum*, *Baryum sulphuratum*, *Sulphur auratum*, u. dgl., wie gelegentlich ausführlicher wird mitgetheilt werden. Nachdem bei der Revision der verschiedenen Methoden die vorbeschriebene als die beste sich herausgestellt hat, so würde die dafür geltende Vorschrift einer Pharmacopoe folgende seyn:

Rec. **Kali carbonici depurati libras duas**, solve in aquae communis libris viginti, in lebete ferreo fuso, alto nec nimis amplo, operculo ferreo instructo.

Seorsum recipe

Calcariae ustae libram unam,

affunde in vase capaci aquae communis libras tres; stet calcaria cum aqua, donec, effervescentia finita, massa pultis mollissimae speciem praebeat.

Liquori Kali carbonici interdum ad ebullitionem calefacto adde Calcariae partem decimam vel duodecimam, et operculo imposito coque per minuta aliquot, ut Calcaria carbonica enata in pulveris densioris consistentiam coeat. Tum denuo adde Calcariae partem, et ita, interdum coquendo, perge, donec sub finem liquoris portiuncula filtri ope separata, acido quovis excedente mixta, effervescentiam non amplius cieat.

Miscela in eodem lebete ferreo, operculo exacte imposito, stet per horas sex vel octo, vel per noctem, ut sedimentum calcareum fundum petat; quo facto, liquor limpidus supernatans siphonis vitrei, tubo aspiratorio instructo (vel tubi vitrei incurvi, aquae pleni, digitisque claudendi) ope in lagenas bene obturandas perducatur.

Sedimentum denuo cum aquae libris sex vel octo coquatur per quadrantem horae, et liquor subsidentia limpidefactus eodem modo in lagenas transducatur.

Liquores in lagenis collecti et servati in eodem lebete ferreo, sedimento calcareo interdum rejecto, ad justam spissitudinem igni forti evaporentur, et post refrigerationem in lebete clauso, siphonis ope in lagenas perducantur, in quibus servandi sunt. Sit limpidus etc.

Dritte Abtheilung.

Apparate. Chemische Manipulation. Miscellen.

Apparat zur Fabrication von gashaltigen Wässern, schäumenden Weinen und allen anderen mit kohlensaurem Gase zu sättigenden Flüssigkeiten;

von *Chaussenot* dem ältern in Paris.

(Mit lithographischer Abbildung auf der Tafel zum Julihefte.)

Die gewöhnliche Methode künstliche Mineralwässer zu erzeugen, beruht darauf, dass man zuerst in einer bestimmten Menge Wasser gewisse Verhältnisse jener Substanzen, welche die Bestandtheile dieser Wässer bilden sollen, auflöst, und dass man endlich, wenn sie auch Gase enthalten sollen, diese Gase mittelst einer Druckpumpe und unter beständiger Bewegung des Wassers zwingt, sich mit diesem zu verbinden. Je stärker der hiebei angewendete Druck, und je länger das Schütteln fortgesetzt wird, um so mehr Gas wird das Wasser absorbiren.

Der Apparat, dessen man sich zu diesem Zwecke bedient, besteht aus mehreren geschlossenen Gefässen oder Räumen, in welche man die zur Gaserzeugung nöthigen Substanzen bringt. Gewöhnlich wendet man hierzu ver-

Digitized by Google

dünnte Salzsäure an, welche man mittelst eines Hahnes und einer Communicationsröhre auf kohlensauren Kalk, der in einem geschlossenen Gefässe befindlich ist, wirken lässt. Das auf diese Weise entbundene kohlensaure Gas strömt durch ein mit Wasser gefülltes Gefäss, in welchem es von der ihm anhängenden Salzsäure befreit wird,[1]) in einen Gasometer, der ihm als Behälter oder Reservoir dient. Von diesem aus wird es von einer Pumpe aufgesaugt und in jenen Recipienten getrieben, in welchem das mit dem Gase zu sättigende Wasser enthalten ist. Durch Fortsetzung des Spieles der Pumpe und des im Inneren des Recipienten befindlichen Agitators kann man die Sättigung des Wassers mit dem Gase bis auf den gewünschten Grad treiben.

---

[1]) Das durch Salzsäure oder Schwefelsäure aus Kreide entwickelte Gas besitzt immer einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der namentlich bei der Schwefelsäure an die Gegenwart von salpetriger Säure erinnert. Jedoch auch die Salzsäure, sogar die Kreide besitzt einen Geruch, welcher dem Gas entzogen werden muss, ehe es zu diesem Luxusgebrauch anwendbar ist. In der berühmten Mineralwasseranstalt in Berlin wird das kohlensaure Gas mit Schwefelsäure aus Kreide, in einem messingenen, einer kleinen Canone nicht unähnlichen Gefässe, entwickelt. Es geht von da in einen Gasbehälter aus Kupfer, von gewöhnlicher Einrichtung, und indem es aus diesem kömmt, wird es erst gereinigt. Es wird mittelst eines archimedischen Schneckenapparates in einer luftdicht verschlossenen Kufe, durch eine gesättigte Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron getrieben, wobei es jeden Nebengeruch verliert. Erst so wird es zur ferneren Anwendung für tauglich gehalten, wobei noch zu bemerken ist, dass es möglichst von aller atmosphärischen Luft befreit seyn muss, indem diese die Verschluckung durch Wasser ausserordentlich hindert. F. M.

Digitized by Google

Zur Erleichterung der Bewegung und Handhabung der Druckpumpe muss der Kolben nothwendig befettet werden, und ebenso ist die ganze innere Oberfläche des Pumpenstiefels mit einer fetten Substanz auszuschmieren. Die Folge hiervon ist, dass das in den Stiefel gelangende Gas einen sehr unangenehmen Geschmack, der selbst noch an den damit gesättigten Wässern zu bemerken ist, bekommt. Diese complicirten und auch sehr kostspieligen Apparate sind nur wenig verbreitet; man findet sie nur in einigen Apotheken, in den physikalischen Cabinetten und in jenen Anstalten, wo die gashaltigen Mineralwässer im Grossen bereitet werden.

Man benutzte zur Erzeugung dieser Wässer auch noch andere Apparate, an denen die Druckpumpe und der Gasometer beseitigt ist, und an denen die Compression des Gases durch dessen Entwickelung aus dem kohlensauren Kalke selbst erzeugt wird. Auch hier sind wie im ersten Falle, mehrere durch Röhren communicirende Gefässe nöthig, in welche man einzeln die Säure, den kohlensauren Kalk, das zur Reinigung des Gases nöthige Wasser und das zu sättigende Wasser bringt. In letzterem Gefässe befindet sich ein Agitator, welcher von Aussen mit einer Kurbel, die an einer durch eine lederne Stopfbüchse führenden Spindel fixirt ist, in Bewegung gesetzt wird. Auch dieser Apparat eignet sich, da er complicirt ist, viele Adjustirungen erheischt und von geübten Händen geleitet werden muss, nur zur Fabrication grosser, später in Flaschen zu verfüllender Quantitäten. Seine Anwendung ist daher gleichfalls sehr beschränkt: ja er ist sogar noch weniger verbreitet, als der zuerst beschriebene.

Die beiden eben angegebenen Methoden trifft der grosse Vorwurf, dass beim Verfüllen der stark mit Gas gesättigten Wässer in Flaschen eine grosse Menge Gas

wieder verloren geht.[1]) Man suchte diesem Uebelstande zwar zum Theil durch einen doppelten, eigens zu diesem Zwecke eingerichteten Hahn zu steuern; allein dessen ungeachtet bleibt es unmöglich, das so rasch von Statten gehende Entweichen des Gases vollkommen zu verhüten. Dieses Verfüllen kann desshalb auch nur von sehr geübten und vollkommen mit dieser Arbeit vertrauten Händen vollbracht werden. Wenn die Wässer aber auch glücklich in die Flaschen gefüllt sind, so bewirkt die Spannung, welche fortwährend in deren Innerem besteht, dass das Gas durch den Pfropf entweicht, und dass das in der Flasche zurückbleibende Wasser endlich alle seine guten Eigenschaften verliert. Endlich müssen die gefüllten Flaschen auch noch immer an kühlen Orten aufbewahrt werden, weil ohne diese Vorsichtsmaassregel die Expansion bald so stark werden würde, dass die Flaschen zerplatzen

Man hat, um allen diesen Mängeln abzuhelfen und um die gashaltigen Wässer auf eine weit leichtere Weise zu erzeugen, den Vorschlag gemacht, in eine bestimmte Quantität Wasser eine bestimmte Quantität zweier solcher

---

[1]) Das mit kohlensaurem Gase stark übersättigte künstliche Mineralwasser der chemischen Fabriken hat einen grossen Nachtheil vor den natürlichen Wässern. Ausserdem dass es sich nicht in Krügen, sondern in dem viel theureren sogenannten doppelten Glase versenden lässt, ist es viel früher abgestanden als das natürliche Mineralwasser. Sobald der Pfropfen geöffnet wird, reissen sich grosse Blasen von kohlensaurem Gase los, und das Wasser kömmt in eine heftige stürmische Bewegung. Dadurch wird dem Wasser nun mehr Kohlensäure entrissen, als es im gesättigten Zustande behalten kann. Wenige Augenblicke im Glase stehend, ist es matt. F. M.

Salze zu bringen, durch deren gegenseitige Einwirkung auf einander im Wasser selbst die zur Sättigung des Wassers nöthige Kohlensäure entbunden wird. Dieses Verfahren, nach welchem man das sogenannte *Sodawater* der Engländer zu bereiten pflegt, hat so grosse und so sehr in die Augen springende Nachtheile, dass man nur im Nothfalle seine Zuflucht zu demselben nimmt. Das gesättigte kohlensaure Natron und die Weinsteinsäure, deren man sich zur Entwickelung des Gases bedient, werden, wenn man deren Verhältnisse auch noch so genau zu bestimmen sucht, doch nie so vollkommen neutralisirt, dass die Flüssigkeit, je nach dem Vorherrschen des einen oder des anderen der beiden Bestandtheile, weder einen sauren noch einen alkalischen Geschmack besässe. Etwas doppelt kohlensaures Natron kann vorherrschen, wodurch sich die Constitution des Wassers einem natürlichen Säuerlinge nähert, und zugleich jede freie Säure sicher vermieden ist, und nimmt man auch eine absolute Neutralisation an, so bleibt doch das neu gebildete Salz in der Flüssigkeit aufgelöst, wodurch sowohl deren Geschmack als auch deren Wirksamkeit beeinträchtigt wird. Ueberdiess ist man, da die Gasentwickelung in dem Momente von Statten geht, in welchem das Pulver dem Wasser zugesetzt wird, gezwungen, sich seiner während des Aufbrausens zu bedienen, wenn man den gehörigen Nutzen von seinen Eigenschaften ziehen will. Es ereignet sich daher oft, dass am Boden des Gefässes einige unaufgelöste Salztheile zurückbleiben, wodurch die letzten Theile der Flüssigkeit einen sehr unangenehmen Geschmack bekommen.

Nach aufmerksamer Erwägung aller der Mängel und Gebrechen der bisher gebräuchlichen Methoden kam ich auf die Idee eines Apparates, mit dessen Hülfe man im

Stande ist, gashaltige Wässer und schäumende Weine mit grösster Leichtigkeit zu bereiten. Der neue Apparat ist so leicht und zierlich, dass er selbst als ein Luxusartikel und zur Zierde auf Tische gestellt werden kann. Jedermann kann bei seinen eigens zu diesem Zwecke eingerichteten Hähnen das in seinem Inneren enthaltene gashaltige Wasser oder den schäumenden Wein abfliessen lassen, ohne dass dieser bis zu seinem letzten Tropfen etwas von seiner Güte verliert, was nicht möglich ist, wenn diese Flüssigkeiten in Flaschen verfüllt sind.

Ich will, bevor ich zur Beschreibung des neuen Apparates übergehe, die vorzüglicheren der Eigenschaften, durch die er sich auszeichnet, erwähnen.

1) Sein kleiner Umfang und sein elegantes Ansehen machen ihn zu einem wahren Gegenstande des Luxus.

2) Er sättigt Wasser und Wein innerhalb 10 Minuten nach der Eintragung derselben in den Apparat bis auf einen beliebigen Grad mit Gas.

3) Er besitzt eine bewährte Dauerhaftigkeit und kann nicht wohl in Unordnung gebracht werden.

4) Seine Handhabung ist so leicht, dass ihn Jedermann ohne alle Mühe in Thätigkeit bringen kann.

5) Die mit ihm erzeugten Präparate sind vollkommen rein und haben durchaus keinen fremdartigen Nebengeschmack.

6) Er macht das Umfüllen der gashaltigen Flüssigkeiten unnöthig und verhütet also hierdurch den Verlust einer grossen Menge Gas.

7) Endlich ist er so wohlfeil, dass sich seine Anwendung leicht in allen Classen der Gesellschaft verbreiten kann; sey es, dass man sich angenehme Getränke oder solche, welche zum Arzneigebrauche bestimmt sind, damit bereiten will.

Digitized by Google

Fig. 2 zeigt einen Aufriss des Apparats von Vorne und ganz aus dickem Glase verfertigt.

Fig. 3 ist ein senkrechter, durch die Mitte des Apparates geführter Durchschnitt.

Fig. 7 ist ein Durchschnitt des Pfropfens und der Schraubenzwinge, welche zum Verschliessen des gläsernen Ballons, worin sich die Salze befinden, dient.

Fig. 6 zeigt einen Durchschnitt der Zwinge, die den Ballon mit dem untern Recipienten verbindet. Man ersieht hieraus die Gestalt des Hahnes, der mit zwei Löchern versehen ist, damit das Gas nicht nur in den unteren Recipienten gelangen kann, sondern damit sich zugleich auch die Flüssigkeit abziehen lässt.

Fig. 4 stellt einen Querdurchschnitt durch den Schlüssel oder durch die Nuss des Hahnes vor.

Fig. 5 zeigt den zum Eintragen der Flüssigkeiten dienenden Trichter.

Fig. 8 ist eine Abbildung des Stabes oder Schaftes, womit man den Pfropf des Ballons abschraubt, wenn man Salze und Säuren in denselben eintragen will.

Auf den untern Recipienten, in welchen die mit Gas zu sättigende Flüssigkeit gegeben wird, ist ein gläserner Ballon gesetzt, der zur Aufnahme der Substanzen, aus denen das Gas entbunden wird, dient. Eine Röhre, deren unteres kolbenförmiges Ende durchlöchert ist, ist fest an ein an den Hahn geschraubtes Röhrenende gekittet. Eine andere Röhre, welche in den Boden des Ballons gekittet ist, und die mit ihrem oberen, gleichfalls verdickten und durchlöcherten Ende in den leeren Theil des Ballons hineinreicht, leitet das Gas, welches sich aus dem in den Ballon enthaltenen Substanzen entwickelt, in das Wasser, womit der Recipient erfüllt ist. Der Hahn ist von zwei Löchern durch-

Digitized by Google

bohrt, von denen das eine mit der oberen Röhre communicirt, damit das Gas in den Recipienten gelangen kann; und das andere mit der unteren Röhre, um der mit Gas gesättigten Flüssigkeit Abfluss zu gestatten. Die Nuss dieses Hahnes ist auf ähnliche Weise mit zwei Löchern, die einen rechtwinkeligen Canal bilden, und die abwechselnd mit den Löchern des Hahnes correspondiren, durchbohrt. Das zum Abflusse der Flüssigkeit dienende Rohr ist mit einem Ansatze an der Zwinge des Hahnes fixirt. Die messingene Zwinge ist mit einer Schraube auf den Hals des Recipienten aufgesetzt, die obere Zwinge, welche einen Theil der Besetzung des Hahnes ausmacht, umfasst den unteren Hals des Ballons und verbindet ihn dadurch mit der Zwinge. Der messingene Hut ist auf den oberen Hals des Ballons geschraubt; in ihn hinein ist ein Pfropf geschraubt, der mit dem Stabe oder der Spindel, welche in Fig. 8 abgebildet ist, umgedreht wird. Fig. 3 ist der Trichter, der zum Eintragen der Salze und der Säure in den Ballon dient. Fig. 4 ist ein im rechten Winkel abgebogener und in die Nuss des Hahnes gebohrter Canal, der, wenn man diese Nuss umdreht, mit dem Canale des Hahnes in Communication geräth, wo dann die gashaltige Flüssigkeit, durch die in dem Recipienten enthaltene comprimirte Luft getrieben, durch die krumme Röhre ausströmt. Ein zweites in der Nuss des Hahnes angebrachtes Loch, lässt das Gas aus dem Ballon in den Recipienten übergehen. In die an dem Ende der Nuss des Hahnes angebrachte Scheibe Fig. 6 ist ein Zapfenloch geschnitten, wodurch deren Bewegung beschränkt wird.

Dieser Apparat spielt nun auf folgende Weise. Man giesst zuerst das Wasser oder den Wein, den man mit

Gas sättigen will, in den untern Recipienten, zu welchem Zwecke man nach Abnahme des Ballons den Trichter auf den Hals des Recipienten Fig. 5 steckt. Ist der Recipient bis auf die aus Fig. 3 ersichtliche Höhe gefüllt, so setzt man den Ballon wieder auf, und trägt, nachdem der Hahn geschlossen worden ist, eine bestimmte Quantität grob gepulverte Weinsteinsäure in den Ballon ein, worauf man noch eine gleichfalls bestimmte Quantität gesättigtes kohlensaures Natron, welches man vorher mit Wasser angerührt hat, einträgt. Sobald die Vermengung beider Substanzen geschehen ist, erfolgt auch schon die Entwickelung des Gases, welches durch die kleinen, in dem obern Ende der Glasröhre befindlichen Löcher in diese Röhre eindringt, und dann durch die untere Röhre, die unter die in den Recipienten eingetragene Flüssigkeit untertaucht, herabströmt, um endlich bei der durchlöcherten Anschwellung, in welche sich diese Röhre endigt, auszutreten und sich fein zertheilt in der Flüssigkeit zu verbreiten.

In dem Maasse, als das Wasser mit Gas gesättigt wird, wird die in dem leeren Theile des Recipienten enthaltene Luft stark comprimirt. Wenn man die Flüssigkeit für hinreichend mit Gas gesättigt hält, was gewöhnlich nach Verlauf von 10 Minuten der Fall ist, so öffnet man den Hahn, wo dann die gesättigte Flüssigkeit durch das krumme Rohr in die untergesetzte Flasche fliessen wird.

Der Apparat erheischt keine andere Sorgfalt, als dass man nach Eintragen der Substanzen in den Ballon den Hahn schliesst; man kann ihn in diesem Zustande auf den Tisch, auf welchem man sich des Getränkes bedienen will, setzen, und man wird die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen gehörig gesättigt finden. Er eignet sich sowohl zur Bereitung einfacher Säuerlinge, so wie

Digitized by Google

verschiedener mehr zusammengesetzter Mineralwässer. Was seine Dimensionsverhältnisse und seine Formen betrifft, so kann man diese mannigfach modificiren.

(Der Gebrauch der Weinsteinsäure mögte die Anwendung des Apparates, wo die natürlichen Mineralwässer nicht allzuweit entfernt sind, theuer und unpractisch machen. Es liesse dieselbe sich wohl durch reine Salz- oder Schwefelsäure ersetzen, in welchem Falle doch für eine allmählige Vermischung der Säure und der Kreide in dem bereits geschlossenen Apparate Sorge getragen werden müsste. Jedenfalls ist die Idee, durch den Druck der entwickelten Kohlensäure selbst die Absorption zu befördern, in dem vorliegenden Apparate auf eine sehr sinnreiche Weise in Anwendung gebracht.)

(Aus dem Bulletin de la Soc. d'encourag. in Dinglers P. J. Bd. 64 S. 353.)

Vom Filtriren.

Das Filtriren ist die Schattenseite der analytischen Chemie. Die Mühe, welche auf die Zurichtung eines runden Stückchens Papier verwendet wird, und die Zeit, welche nöthig ist, Filter zu bedienen, wird bei dem eminentesten Talente eben so wohl in Anspruch genommen, als bei dem Anfänger in der Chemie. Gewinn an Zeit ist vermehrte Leistung. So hat denn auch der Entdecker des Seleniums und der electrochemischen Theorie die

Spritzflasche, den Aussüssapparat und den fetten Rand in die practische Chemie eingeführt.

Es werden hauptsächlich zweierlei Filter gebraucht, glatte und faltige. Die glatten Filter werden nach der Anleitung von Berzelius durch unmittelbares Oeffnen in einen 60° weiten Trichter mit geraden Wänden eingelegt, mit Wasser bespritzt, möglichst angedrückt und alsdann gebraucht. Das Papier liegt auf der einen Hälfte des Umfanges dreifach, auf der andern einfach.

Berzelius äussert sich (Lehrbuch der Chemie IV, S. 851) ungünstig über den Gebrauch der krausen (faltigen) Filter; er hält dieselben für ganz zwecklos, und sagt, er habe nicht finden können, dass durch solche Filter das Filtriren im Mindesten beschleunigt worden sey. Diese Meinung wird von Berzelius Schülern und deren Schülern getheilt, so dass in den Berlinischen Laboratorien die krausen Filter ziemlich verbannt sind; ja es herrscht sogar die Ansicht, die auch ausgesprochen wird, dass das feste Anliegen des Filters an dem Glase die Filtration befördere, indem die Flüssigkeit durch eine Art von Capillarwirkung durch jenen engen Zwischenraum angezogen und weggeführt werde.

Durch die ausserordentlichen Leistungen der Taylor'schen Filter in einer Zuckerraffinerie aufmerksam gemacht, wurde dieser Gegenstand, im Interesse der analytischen Chemiker, von neuem untersucht, und Resultate erhalten, welche es wahrscheinlich machen, dass darüber niemals absichtliche vergleichbare Versuche angestellt worden sind.

Es wurde ein Glastrichter dazu gebraucht, welcher den normalen Winkel von 60° hatte, und darüber ein mit einem Hahne versehenes und mit frischem Brunnenwasser gefülltes Gefäss aufgestellt.

Digitized by Google

Zu Anfang einer Zeiteinheit wurde der Hahn ganz geöffnet, das Filtrum rasch gefüllt, dann der Hahn so regulirt, dass das Filtrum immer voll blieb, indem der auffliessende Strahl dem abfliessenden gleich gemacht wurde. Nachdem genau 5 Minuten verflossen waren, wurde das untergesetzte Gefäss weggenommen, und die durchgelaufene Flüssigkeit genau gemessen. Der Halbmesser des Filters, also auch seine Oeffnung, betrug bei allen Versuchen 3 ½ Zoll Rheinl.

Der Trichter ragte höher als das Filtrum. Verschiedene Proben mit derselben Papiersorte wurden der Vergleichbarkeit wegen aus demselben Bogen geschnitten.

Von einem etwas dichten weissen Druckpapier genommene Filtra zeigten folgende Resultate:

glatt liessen sie in 5 Minuten 2 ½ Unzen Wasser durch; faltig in derselben Zeit 7 ½ Unzen;

ein anderes lockeres Druckpapier verhielt sich also:

glatt, in 5 Minuten 4 Unzen 3 Drachmen.
faltig, » » » 16 Unzen.

in einem Trichter mit spitzeren Winkeln faltig, 20 Unz.

Ein etwas grobes Papier mit Thierwolle darin.

glatt	15 Unzen
faltig	32½ Unzen.

Ein sehr feines Seidenpapier, dünn, aber sehr geschlossen:

glatt	2¼ Unzen
faltig	9½ Unzen.

Diese Versuche wurden mit Sorgfalt angestellt; über das daraus zu ziehende Resultat kann keine Frage seyn; die faltigen Filtra liessen im 3ten Versuche eine doppelte Menge Flüssigkeit, in den 3 übrigen Versuchen beinahe um mehr als die 4fache Menge Wasser durch; dass also die Zeit der Filtration für eine vorhandene Menge

Flüssigkeit auf die Hälfte um ¹/₄ abgekürzt wird, liegt auf der Hand.

Die faltigen Filter waren exact angefertigt und hatten 16 ausspringende Winkel, wie man sie gewöhnlich anwendet.

Von sehr grossem Belange ist es, dass das Filtrum nicht unten an seiner Spitze fest an dem Glase anliege; alsdann kann die Flüssigkeit nicht abfliessen, sie sammelt sich nun zwischen Filtrum und Glas an und hemmt dadurch sehr die Operation. Dieser Fall tritt jedesmal ein, wenn der Winkel des Filters *spitzer* ist als der des Trichters; der Rand des Filtrums steht alsdann oben etwas ab; bei einem solchen Filtrum flossen in 5 Minuten 1 Unze 3 Drachmen durch; wurde vorher ein Glasstab dazwischen gelegt, so flossen 2 Unzen 5 Drachmen durch, und wurde das Filtrum so gelegt, dass es oben anschloss, unten aber abstand, so flossen 4 Unzen 3 Drachmen durch. Man sieht also, wieviel von der Lage des Filtrums abhängt.

Das dünnste Papier ist nicht immer zum Filtriren geeignet, sondern nur das lockere; ein sehr dünnes Seidenpapier, welches fast löcherig erschien, aber aus feinem Zeug gemacht war, liess glatt in 5 Minuten nur 1 Unze durch, faltig nur 1 Unze 6 Drachmen, während ein viel dickeres Druckpapier glatt 4 Unzen 3 Drachmen und faltig 16 Unzen durchliess. Bei der Anschaffung von Filtrirpapier lasse man sich desshalb nicht durch die Dünne täuschen, sondern unterwerfe das Papier einer wirklichen Filtrirprobe, welche das sicherste Criterium ist.

Das dicke wollige Papier lässt zwar schnell filtriren, und eignet sich auch zu neutralen oder schwachsauren Flüssigkeiten, allein es platzt leicht auf dem Trichter,

wesshalb man bei grösseren Filtrationen von Zeit zu Zeit die durchgegangene Flüssigkeit wegnimmt.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass, wenn es dem Chemiker lediglich um die Flüssigkeit, welche durch das Filter geht, zu thun ist, die Anwendung von faltigen Filtern Vorzüge vor den glatten besitzt; beim Auswaschen vom Niederschlage hingegen sind die faltigen Filter zu verwerfen, indem das Durchdringen des Wassers durch die Poren des Filters an verschiedenen Stellen auf derselben Höhe ungleich ist. Ferner ist es sehr schwierig, den krausen Rand des Filtrums mit dem Strahle der Spritzflasche vollkommen zu treffen und auszuwaschen. Bei dem glatten Filter ist das Aussüssen ein reines Deplaciren, indem an die Stelle des salzhaltigen Wassers reines tritt.

*

Fässer öldicht zu machen.

Alle Fässer, die Substanzen enthalten, welche die Holzfaser nicht zum Anschwellen bringen, trocknen aussen leicht aus, bekommen Risse und lassen die Flüssigkeiten ausrinnen. Zu solchen Flüssigkeiten gehören gesättigte Salzlösungen, Mutterlaugen, sehr starker Weingeist, Thran, fette Oele. Der letztere Fall möchte wohl der häufigere seyn, und soll hier besonders betrachtet werden. Die Methode, welche empfohlen wird, hölzerne Fässer sicher öldicht zu machen, besteht darin, dass man das neue Fass, welches mit Oel gefüllt werden soll, noch ehe der

zweite Boden eingesetzt wird, mit einer siedenden Auflösung von Glaubersalz tränkt, indem man dieselbe hineingiesst, und mit einem Besen an den Wänden verbreitet. Wird die Flüssigkeit kalt, so schüttet man sie aus, und wiederholt diess drei- bis viermal. Hierauf wird das Fass ausgewischt, aber nicht ausgewaschen, der ebenso getränkte Boden eingesetzt, und nach einigen Stunden ist es öldicht. Das im heissen Wasser sehr auflösliche Glaubersalz ist hierbei in alle Poren des Gefässes gedrungen und hat sich beim Erkalten in denselben krystallisirt und sie dadurch völlig verstopft.

Im Oel unauflöslich, kann es von demselben nicht wieder ausgezogen werden, und ihm auch keinen Nachtheil bringen. [1])

Verstreichen der Fugen bei gusseisernen Oefen.

Das Durchdringen des Rauches durch die Fugen zu verhüten, verstreicht man dieselben meistens mit Thon oder einem besonderen Kitte; diess führt jedoch in beiden Fällen

[1]) Weingeist entzieht dem Glaubersalz einen Theil seines Wassers, wodurch es verwittert, und damit unfähig zu diesem Zwecke wird; diess mögte denn auch bei Oelfässern nach einiger Zeit wieder stattfinden, so dass das Oel zuletzt vielleicht durchfliesst. Borax oder ein anderes Salz, was nicht verwittert, möchte wohl Vorzüge haben. Eine dicke Leimauflösung wäre wohl allem andern vorzuziehen.

den Nachtheil mit sich, dass sich mit der Zeit kleinere und grössere Risse bilden, und der Kitt bei der ungleichförmigen Ausdehnung mit dem Eisen sich ganz ablöst, wodurch dem Rauche der Weg geöffnet wird. Ein sehr sicheres Mittel ist, wenn man die Oefen so einrichtet, dass sie locker zusammengestellt und die Fugen mit einer sehr dünnen Schichte feinen Sandes ausgefüllt werden können, da selbst die dünnste Schichte feinen Sandes nicht den mindesten Rauch durchlässt. Sind jedoch die Oefen nur mit einem Falze versehen, so verstopft man die Fugen fest mit Asbest, der mit etwas reinem Thon vermengt, und mit Salzwasser benetzt ist. Dieses Zwischenmittel verbindet sich fest mit Eisen und gewährt grosse Dauerhaftigkeit.

(Allgem. Bauzeitung, 1836, No. 4 u. 6.)

Neue Behandlung des Caoutchuks.

In London ist eine Gesellschaft unter dem Namen Caoutchuk-Compagnie zusammengetreten, welche den Zweck hat, die Bearbeitung dieses Materials im grössten Maasstabe und zu allen möglichen Zwecken zu betreiben. Sie hat mehrere Patente, welche ein gewisser Hr. Siemier sich auf Federharzfabrikate hat geben lassen, angekauft, und beabsichtigt das Material selbst in Südamerika, Ost- und Westindien aufzusuchen, so wie den Anb u der Bäume selbst zu besorgen.

Diese neue Methode scheint in der That allen bis jetzt bekannten älteren Verfahrungsweisen den Rang

streitig zu machen. Die Auflösungen in Aether, Terpenthin-Steinöl, dem flüchtigen Oel des Caoutchuks selbst, dem des Copaiva-Balsams, in schwefelhaltigen Oelen, in den Producten der Oelgasbereitung u. drgl. hatten alle den Nachtheil, dass das Menstruum 3- bis 12mal so theuer war, als der zu lösende Stoff. Da nun das Lösungsmittel ganz verdunstet, so ist der theuerste Stoff des Gemisches geradezu ganz verloren. Ausserdem trockneten diese Firnisse oft sehr schwer, und blieben selbst nach längerer Zeit noch schmierig, behielten auch noch lange den Geruch des flüchtigen Oeles, was ihre Anwendung zu Kleidungsstoffen sehr erschwerte. Das neue Mittel, welches alle diese Mängel beseitigt, ist das *Ammoniak,* und mit seiner Hülfe soll das Caoutchuk wieder in seinen ursprünglichen Zustand einer Emulsion zurückgeführt werden. Das Verfahren ist nun folgendes:

Man übergiesst in einem Gefässe das klein zerschnittene Federharz mit ätzendem Ammoniak, so dass es darüber steht, und lässt das Ganze einige Monate stehen, während welcher Zeit es sich auflösen soll. Das Ammoniak nimmt dabei eine braune Färbung an, während das Caoutchuk das seidenglänzende Ansehen frischer Sehnen erhält. Nimmt man ein Stückchen so geschwelltes Federharz aus der Flüssigkeit, so ist es noch elastisch, und zeigt während des Ausdehnens einen sehr schönen Seidenglanz, bricht aber viel leichter ab, als das rohe Harz. Schwellt man das Federharz in Ammoniak, der mit Aether versetzt ist, so nimmt es an Volum zu, jedoch nicht so stark, wie wenn es in Aether oder ätherischen Oelen allein geschwellt worden wäre.

Setzt man zu dem mit Ammoniak geschwellten Caoutchuk Terpenthinöl, so löst sich dasselbe sehr leicht durch blosses Schütteln zu einer Emulsion auf, auf wel-

cher sich beim ruhigen Stehen die grösste Menge des Caoutchuks, wie der Rahm auf der Milch, oben abscheidet.

Diese Milch wird jedoch beim Austrocknen wegen des Terpenthinöls immer etwas schmierig und klebrig, und es ist die Verfahrungsweise, wie man das Federharz ohne Terpenthinöl in den emulsiven Zustand bringt, noch nicht allgemein bekannt. Es steht jedoch zu erwarten, dass durch Befolgung einer kleinen Modification des Verfahrens diess sehr leicht gelingen möchte, vielleicht dass die Anwendung des Papinischen Digestors zu einem gewünschten Resultate führte.

*

Ueber die Anwendung glasirter irdener Töpfe in der Hauswirthschaft;

von *Guibourt.* [1])

Die gewöhnlichen irdenen Töpfe sind bekanntlich alle mit einem basischen Bleisilicat glasirt, welches beim Glühen der, mit dem Pulver des Glasurerzes (Bleiglanz, Alquifoux) überzogenen Geschirre sich unter Zutritt der Luft mit der Kieselerde der Waare selbst bildet. In vielen Haushaltungen pflegt man in den neuen Kochtöpfen, ehe man sie zum Küchengebrauche verwendet, Wasser mit Asche kochen zu lassen, damit sie den Speisen keinen

1) Journal de Chimie medical. 1836. No. 4.

üblen Geschmack mittheilen können. Der Verfasser hat nun über diese Frage Untersuchungen angestellt, die zwar nicht ganz neu sind, aber doch einen interessanten Gesichtspunkt darbieten.

In einem neuen irdenen Topfe dampfte er destillirtes Wasser bis auf ein kleines Volum unter lebhaftem Sieden ein. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthielt Bleioxyd, und gab mit schwefelwasserstoffsaurem Wasser einen schwarzen Niederschlag. Arsenik wurde, wie zu vermuthen war, nicht darin gefunden.

Es wurde nun Aschenlauge ebenfalls in einem neuen Topfe eingekocht, mit Salzsäure übersättigt und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es entstand ein reichlicher Schwefelniederschlag, der ebenfalls kein Arsenik enthielt. Asche zieht also dasselbe aus, was auch Wasser aufnimmt. Kochsalzlösung greift jedoch die Glasur viel stärker als beide an. In der übrigbleibenden Flüssigkeit gab Schwefelwasserstoff einen sehr reichlichen Niederschlag. Die Flüssigkeit war alkalisch und gab aus diesem Grunde mit schwefelsauren Salzen keinen Niederschlag. Kochsalz wird zum Theil zersetzt, es bildete sich kohlensaures Natron und Chlorblei, welches bei dem Uebergewicht des Kochsalzes nicht von dem kohlensauren Natron wieder rückwärts zersetzt wird. Bekanntlich gründet sich auf diese Erscheinung eine Darstellung des kohlensauren Natrons aus Bleiglätte und Kochsalz, die auch schon im Grossen versucht worden ist.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass alle Flüssigkeiten aus bleiglasirten Töpfen Bleioxyd aufnehmen. Der Verfasser hat die vorliegende Frage jedoch nicht erschöpft, und namentlich den für die Praxis sehr wichtigen Punkt nicht berücksichtigt, ob durch dieses Kochen etwa das basische Bleisilicat in der Art verändert werde,

dass es durch Hinwegnahme des überschüssigen Bleioxyds unlöslicher werde, oder, was dasselbe heisst, ob die Bleiglasur bis zu ihrer völligen Verzehrung immer Bleioxyd abgebe oder nicht, und ob es alsdann ein Mittel gäbe, durch eine einzige Operation ein bleiglasirtes Gefäss zum ferneren Gebrauche unschädlich zu machen.

*

Thiere, die in fast gesättigter Salzauflösung leben.

In Prof. Rathke's Beitrag zur Fauna der Krimm findet sich folgende interessante Nachricht über Thiere, die sich in der austrocknenden Lache eines Salzsees lebendig befinden.

In dem dicht am Tartarendorfe Saak befindlichen Salzsee, an dem man auf dem Wege von Sympheropol nach Kosloff vorbeifährt, findet sich um die Mitte des Sommers, wenn das Wasser desselben durch Verdunstung schon sehr concentrirt ist, ein kleiner 3 bis 4 Linien langer Branchipus in überaus grosser Menge vor, der aber im August, zu welcher Zeit beinahe der ganze See verdunstet ist, schon wieder verschwindet. Im Juni waren sie noch nicht darin zu finden. Es sind Exemplare dieser Thierchen an die Academie nach Moskau abgeschickt worden, wo die Untersuchung und Beschreibung, die wir hier übergehen, statt fand.

Wovon diese Thierchen sich ernähren mögen, ist ein Räthsel. Von Pflanzen kömmt in dem See keine ein-

zige vor; auch war im Juni noch kein einziges kleineres lebendes Geschöpf darin zu bemerken.

Nicht minder befremdend ist, wie sich das Thierchen bei der ihm eigenen Organisation seiner Beine in dem Wasser, das so dick und klebrig wie Braunbier ist, fortbewegen, und wie sich in demselben seine zarte Organisation bilden und erhalten kann, da jenes Wasser auf die Haut des Menschen einen starken Reiz ausübt, ja bei längerer Einwirkung sogar corrodirt. Nach den Untersuchungen von Göbel enthielt das Wasser, welches Prof. Rathke von der Reise mitgebracht hatte, in 100 Theilen folgende Bestandtheile:

0,7453	schwefelsaures Kali,
2,4439	schwefelsaures Natron,
7,5500	Chlormagnium,
0,2760	Chlorcalcium,
16,1200	Chlornatrium,
mithin 27,1352	pCt. feste Bestandtheile an wasserleeren Salzen.

In mehreren Salzseen des südlichen Sibiriens scheint dieses Thierchen auch vorzukommen. Schon Pallas hat ein solches beobachtet, das er Cancer salinus nannte, und von dem er angab, dass es zinnoberroth von Farbe sey.

Auch in einem Salzsee bei Lymington in England hat man kleine Branchipoden gefunden.

*

Digitized by

Thierische Kohle aus ausgesottenen Knochen.

Die bei der Bereitung des Knochenleimes und der Knochensuppen übrigbleibenden Theile sind ihrer organischen Bestandtheile so sehr beraubt, dass sie, zu Kohle gebrannt, eine sehr unwirksame Kohle liefern. Nach Payen soll sich aus diesen Resten wieder eine sehr brauchbare, und als Entfärbungsmittel in den Raffinerien trefflich dienende Kohle erhalten lassen, wenn man 8 Theile dieser Knochen mit 1 Theile des bei der Gasbereitung abfallenden Steinkohlentheeres vermengt, mehrere Tage liegen lässt und dann der trocknen Destillation unterwirft. Der Theer dringt alsdann in diese Knochen und ersetzt den Mangel der Gallerte. Alle andere organischen Stoffe, die geeignet sind, in die Knochenreste einzudringen, sollen dieselben Dienste leisten.

(Journ. d. Connaiss. usuell. Jul. 1836.)

Hautpomade (Cold cream).

Eine von reisenden Engländern häufig angewendete Hautpomade, welche sich leicht in die Haut einreibt, und dieselbe glatt und geschmeidig macht, und besonders bei trocknem Ostwinde angenehme Dienste leistet, besteht aus folgender Zusammensetzung:

Digitized by Google

Rp. Olei Amygdalarum frigide expressi unc. j.
Cetacei drachmas ij.
Cerae albae scrupulos ij.
In mortario liquefactis adde
Aquae Rosarum calefactae drachm. vij.
et agita donec massa frigefacta sit.
Denique immisce
Olei Rosarum guttas IV.

Das Rosenwasser muss so warm seyn, dass es beim Hineingiessen durchaus nichts von dem *Cetaceum* zum Gerinnen bringt.

Wird eine grössere Menge Rosenwasser angewendet, so wird der Rahm dünner, emulsionähnlicher. Man kann alsdann die geschmolzenen Fette zu dem im Arzneiglase erwärmten Rosenwasser hinzugiessen, und bis zum Erkalten schütteln. Man setzt alsdann wohl noch 10 bis 20 Gran Borax hinzu, welcher die Verbindung sehr befördert.

Roth- und Grünfeuer für Theater.

Eine sehr gute Vorschrift zu einem brillanten Rothfeuer, wie es bei theatralischen Schlussscenen gebraucht wird, besteht in folgender Zusammensetzung:

Rp. Strontianae nitricae unc. v
Kali chlorici drachm. v
Sulphuris depurati unc. j et dr. v
Antimonii crudi subtil. pulv. unc. dimid.
Carbonis tiliae drachm. ij.
Misce lege artis.

Der salpetersaure Strontian wird fein gepulvert, und in einem eisernen oder kupfernen Gefässe so stark getrocknet, dass er nicht mehr ballt, sondern ganz pulvrig stäubig erscheint.

Das chlorsaure Kali wird für sich allein fein gerieben, und mit den andern 3 Stoffen Schwefel, Spiessglanz und Kohle, die schon fein pulverisirt sind, dem Strontiansalz zugesetzt, und innig damit verrieben.

Der Zusatz von Kohle, welcher sich nicht in allen Vorschriften befindet (wie z. B. in Schubart's technischer Chemie I, S. 340) befördert wesentlich das intensive Abbrennen, und das momentane Zünden, wobei es in den obengenannten Fällen sehr ankommt. Vor allem aber ist das absichtliche Austrocknen auch bei trocken erscheinenden Stoffen durchaus nicht zu vernachlässigen.

Im Grünfeuer ist der salpetersaure Baryt die färbende Substanz, da bekanntlich der Baryt schon vor dem Löthrohr eine grüngesäumte Flamme als Reaction giebt. Die Verhältnisse, welche einen sehr wirksamen Satz geben, sind folgende:

Rp. Barytae nitricae Unc. v
Kali chlorici Drachm. iij
Sulphuris depurati Unc. dimid. et Drachm. dimid.
Antimonii crudi Drachm. ij
Carbonis tiliae Drachm. j.

Auch hier wird zuerst der fein gestossene und gesiebte Baryt scharf getrocknet, und ihm dann das allein geriebene chlorsaure Kali, so wie die übrigen Bestandtheile, beigemengt.

Beide Gemenge brennen nicht explosiv, sondern raketenartig ab; es ist also bei unvorsichtiger Behandlung mehr der Verlust der Substanzen als andere Gefahr zu befürchten. *

Digitized by Google

Hochofengebläse mit heisser Luft.

Bekanntlich hat der Graf Sobolewskoy die Hypothese aufgestellt, dass derselbe Nutzen, welchen die heisse Gebläseluft hervorbringt, auch erreicht werden könnte, wenn man kalte Luft, engere Düsen und eine stärkere Compression anwende. Diese Ansicht ist nun factisch geprüft worden, und hat sich *durchaus nicht bestätigt*. Auf der Halsbrückner Hütte bei Freiberg hat man nämlich Schmelzversuche gemacht, wobei man statt der gewöhnlich 2 Zoll weiten Düsen solche von $1^1/_2$ bis $1^1/_3$ Zoll angewendet hat. Der Aufwand des Koaks vermehrte sich und die Ausbringung von Rohseisen wurde dergestallt vermindert, dass man bald die Fortsetzung der Versuche aufgeben musste.

(Jahrbuch für den Berg- und Hüttemann.)

Rubefaciens.

Dr. Funk wandte das ätherische Oel des schwarzen Senfs als Rubefaciens in 24facher und 12facher Verdünnung mit Weingeist an. In ersterer applicirt, wirkte es innerhalb 18 Minuten, wie ein Senfteig der 20 — 25 Minuten gelegen hat; in letzterer (12facher) Verdünnung auf die Haut gebracht, brachte es schon in der ersten

Minute ein lebhaftes Brennen hervor, das sich sehr rasch verstärkte und so heftig wurde, dass es kein Kranker länger als 5 Minuten ertragen konnte. Die Haut erschien hierauf tief dunkelroth, heiss und etwas geschwollen, und die Röthe erstreckte sich noch weit über die Stelle der Anwendung hinaus. Um die Verdunstung des überaus flüchtigen Oeles zu beschränken, wodurch Augen und Nase des Kranken und der Umstehenden auf eine lästige Weise gereizt werden, ist es zweckmässig, die damit angefeuchteten Läppchen mit Wachstuch zu bedecken.

Koblenz,
gedruckt bei J. F. Kehr.

Digitized by Google

ANNALEN
DER
PHARMACIE

von

Justus Liebig, Emanuel Merck und
Friedrich Mohr.

Band XXIV.

Heidelberg,
Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.
1837.

ANNALEN
DER
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des und des

Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.	*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band XXXIX.	Band LIX.

Von

Justus Liebig, Emanuel Merck und
Friedrich Mohr.

Heidelberg,
Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.
1837.

Koblenz,
gedruckt bei J. F. Kehr

Inhaltsanzeige des XXIV. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Die Rhodizonsäure, eine aus den Producten der Kaliumbereitung gewonnene neue Säure, und ihre chemischen Verhältnisse; von Dr. Joh. Florian Heller in Prag 1

Untersuchungen über die verschiedenen Methoden zur Darstellung eines reinen kohlensauren Kalis; von H. Wackenroder 17

Ueber einige sonderbare Modificationen der gewöhnlichen Wirkung der Salpetersäure auf Eisen; von Dr. Andrews . 34

Beobachtungen über die Wirkung des Doppel-Chlorquecksilbers auf Eiweiss; von J. G. Geoghegan, Med. Dr. und Prof. 36

Ueber die Wirkung des Chlors auf die Sauerstoffsäure-Aether und auf Schwefeläther; von Malaguti 40

Notiz über Darstellung der Mekonsäure; von Dr. Gregory, Professor der Chemie in Glasgow 43

Verbesserung bei der Bereitung des Amygdalins 45

Bemerkungen über die Darstellung eines reinen und krystallisirten essigsauren Morphins von F. X. Kukla, chemischen Productenfabrikanten in Wien; von E. Merck 46

Bereitungsmethode von Kali-Bicarbonat; von Prof. Wöhler . 49

Zweite Abtheilung.

Botanik und Pharmakognosie.

Ueber Herba Schoenanthi; von Prof. Nees v. Esenbeck . 50

Ueber die verschiedenen Sorten des Opiums; von Dr. Th. W. C. Martius, Apotheker in Erlangen 56

Einsammlung von Chinarinden 71

Dritte Abtheilung.

Therapie. Analysen pathologischer Stoffe.

Ueber die Auflösung der Blasensteine; von Chevallier . . 72

Merkwürdige chemische Zersetzung im lebenden Organismus; beobachtet von Fricke in Hamburg 74

Analyse von Eiter, welcher aus einem Empyem erhalten worden war; von Dr. Theodor Wilhelm Chr. Martius, Apotheker in Erlangen 79

Vierte Abtheilung.

Chemische Manipulation. Miscellen. Anzeigen.

Seite
Der Thon, als Präservativ gegen Kesselstein in Dampfkesseln . 89
Das Versilbern des Messings; von J. C. Dernen in Bonn . 92
Ueber die Goldscheidung vermittelst Schwefelsäure auf dem Münzhofe zu Petersburg 94
Auszug aus den Abhandlungen des Herrn Payen über knollenförmige Oxydationen des Eisens 98
Ueber die Conservation frischer Gemüse; von Braconnot . 104
Leichte Reaction des Sprudelsinters von Karlsbad auf Flusssäure 108
Kitte für Chemiker und Pharmaceuten 109
Erhaltung metallener Hähne 110
Das Springen der Gläser zu verhüten 111
Anzeige wegen einer Lebensbeschreibung des verstorbenen Geheimen Hofrathes, Prof. Dr. Trommsdorff zu Erfurt . 112
Berichtigung 112

Zweites Heft.

Jahresbericht über neue Entdeckungen und Erweiterungen im Gebiete der Pharmacie und der dahin einschlagenden Wissenschaften, für das Jahr 1837; von Dr. Mohr 113

a) Physik.

Zur Thermometrie 122
Pyrometrie 129
Bestimmung niederer Temperaturen 137
Ansichten über die Natur der Wärme 141
Thierische Electricität 148
Krystall-Electricität. Zusammenhang zwischen Form und electrischer Polarität bei Turmalin-Krystallen; von G. Rose 151
Electricität im luftverdünnten Raume 156
Kampf der Contact-Theorie mit der chemischen, im Felde des Galvanismus 157

b) Chemie.

a) *Metalloide und ihre Verbindungen.*

Darstellung reiner schwefeliger Säure 164
Wechselseitige Wirkung der Kohlensäure auf Schwefelmetalle und des Schwefelwasserstoffs auf kohlensaure Salze . . 165
Verhalten der salpetrigen Säure gegen Wasser 168
Einfach und dreifach Chlorjod 174
Jod- und Bromgehalt der Karlsbader Quellen; von Pleischl 175

b) *Metalle und ihre Verbindungen.*

Seite

Cyankalium, als zufälliges Product der Eisenhochöfen; von Thomas Clark . . . 177
Reaction auf Lithion bei Gegenwart von Kali und Natron; von Pleischl . . . 179
Wirkung des Ammoniaks auf glühende Metalle . . . 181
Zersetzung schwefelsaurer Salze durch unlösliche Barytsalze 184
Neues Hydrat des Bittersalzes . . . 185
Besondere Eigenschaft des schwefelsauren Ceroxyduls . . . 186
Der Eisenchlorür-Salmiak . . . 187
Zusammengesetzte Wirkung der Knochenkohle auf Eisensalze 188
Schwefelsaures Zinkoxyd mit $3^1/_2$ Atom Wasser . . . 189
Reines Nickeloxyd . . . 190
Ueber die Löslichkeit der Säuren des Arseniks in fetten Körpern 191
Quecksilber im Merkurialspeichel . . . 192
Verhalten des Phosphorwasserstoffs gegen Quecksilberauflösungen; von H. Rose . . . 195
Scheidung des Iridiums aus den Platinrückständen zu Petersburg; von Frick . . . 203
Iridium, Schmelzbarkeit desselben . . . 205
Iridium, neue Lösungsart desselben . . . 207
Krystallrechte Salzlaugen . . . 210

c) *Organische Basen und Säuren.*

Aconitin, Darstellung desselben . . . 211
Atropin, Darstellung desselben . . . 212
Das Jervin, eine neue Pflanzenbasis . . . 214
Tanningensäure (Catechusäure) . . . 215
Käse- und Wurstgift . . . 224
Aethersäure-Apparat . . . 225
Bleipflasterbereitung . . . 226
Bleipflasterbereitung auf nassem Wege . . . 226

d) *Indifferente organische Stoffe.*

Das Berberin . . . 228
Das Cedriret . . . 238
Digitalin . . . 240
Pyrarin . . . 240

Drittes Heft.

Melampyrin . . . 241
Das Phillyrin, eine Pflanzensubstanz aus der Steinlinde (Phillyrea latifolia) . . . 242
Santonin . . . 245
Gewinnung ätherischer Oele . . . 246
Aetherisches Oel der Linden- oder Hollunderblüthen . . . 247
Das aetherische Oel der Getraide . . . 248
Cacaobutter . . . 251
Bereitung von zusammengesetzten Tincturen . . . 252
Theorie der Amide . . . 253
Stärkemehl, Prüfung auf Kleber . . . 255

Seite

Untersuchung mehrerer animalischer Stoffe, wie Fibrin, Eiweiss, Gallerte u. dgl.; von G. J. Mulder 256
Verhalten mehrerer animalischen Stoffe gegen schwefelsaures Kupferoxyd; von C. G. Mitscherlich 266
Arsenik, als Bestandtheil organischer Verbindungen; von Dr. G. R. Bunsen in Cassel 271
Darstellung des Stärkegummis (Leiocom) im Grossen . . . 287

e) *Analysen thierischer Substanzen. Zoochemie.*

Blasen- und Gallensteine 289
Zusammensetzung der Eselsmilch 291
Ueber die im Blute enthaltenen Gase 293
Generatio aequivoca 301

f) *Analytische Chemie.*

Entdeckung kleiner Antheile von Schwefel in Pflanzen . . . 305
Fällungen durch Schwefelmetalle 307
Trennung der Bittererde von der Kalk- und Thonerde . . 308
Bestimmung des Ammoniaks 309
Trennung des Manganoxyds und Zinkoxyds 309
Prüfung der Blausäure und der blausäurehaltigen Wasser . 310
Trennung des Kobalt- und Nickeloxydes von Eisen und den Säuren des Arseniks 312
Prüfung der Runkelrüben auf Zuckergehalt 318
Ueber die quantitative Untersuchung mehrerer Mehlarten; von Hünefeld 321

c) **Mineralogie.**

Aetzender Kalk in der Natur vorkommend; beobachtet von Dr. von Holger 323
Diaspor 323
Nephelin in Sachsen 324
Der Holmit, eine neue Mineralspecies; von Th. Thompson 325
Kaolin 326
Edwarsit, ein neues Mineral 328
Halloyit aus Oberschlesien 329
Zinnkies 331
Ueber den Berthierit von Bräunsdorf bei Freiberg; von Rammelsberg in Berlin 332
Neues Antimonerz aus Lappland 334
Silberkupferglanz von Rudelstadt in Schlesien 335
Das Quecksilberbranderz vor Idria; von Ant. Schroetter, Professor in Graetz 336

d) **Miscellen.**

Eisenproduction 339
Natronsalpeter im Kalisalpeter 346
Raffiniren der Fette und Oele 348
Ueber die Mittel, den Unannehmlichkeiten der Talg- und Unschlittschmelzereien abzuhelfen 350
Gerbeprocess 352

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXIV. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Die Rhodizonsäure, eine aus den Produkten der Kaliumbereitung gewonnene neue Säure, und ihre chemischen Verhältnisse;

von Dr. *Joh. Florian Heller* in Prag.[1])

Bei der Darstellung des Kaliums nach der bekannten Methode wird ausser dem reinen Produkte, dem Kalium, immer eine Quantität eines schwarzen Pulvers, welches sich gleichzeitig mit dem Kalium entwickelt, erhalten. Die Bildung dieses Körpers ist die unangenehmste Seite dieser chemischen Operation, indem es sich wohl bei nicht glücklichem Verlaufe derselben ereignet, dass nichts als diese schwarze Masse erhalten wird. Aus derselben hat Gmelin seine Krokonsäure dargestellt, und

[1]) Die vorliegende, mit Bewilligung des Herrn Verfassers hier geschehende Mittheilung, machte einen der interessantesten Gegenstände aus, welche bei der chemischen Section der Versammlung deutscher Naturforscher in Prag vorkamen. Da die betreffende Schrift (Prag 1837, bei Gottlieb Haase, 8. 92 Seiten) bereits im Buchhandel erschienen ist, so ist der Zweck dieser Mittheilung, nur das Wichtigste davon vorzulegen.

D. R.

ferner ist die Gegenwart von Kleesäure in den Mutterlaugen des krokonsauren Kalis nachgewiesen worden. Nun ist aber weder die Krokonsäure noch die Kleesäure fertig in jener schwarzen Masse enthalten, sondern beide Stoffe entstehen successive bei der Auflösung, und es bezeichnet den Gesichtspunkt der vorliegenden Arbeit ziemlich allgemein, dass dieselbe nachweisst, dass die schwarze Masse noch eine Zwischenstufe durchlaufen müsse, ehe sie Krokonsäure und aus dieser Kleesäure bildet, und diese Zwischenstufe ist die *Rhodizonsäure.*

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit, nämlich die Ansicht über die Natur jener schwarzen Masse, ist freilich noch zweifelhafter Natur. Nach den bisher darüber bekannt gewordenen Untersuchungen, und nach dem Vorgange von Liebig hält man sie für ein Gemenge von Kohle, metallischem Kalium und Kohlenoxydkalium, welcher letztere Stoff gerade derjenige ist, dessen Natur noch nicht ganz aufgehellt ist und auf den wir hier allein zu reflectiren haben.

Der Verfasser empfiehlt, um diesen Körper ziemlich rein zu erhalten, mehrere jener Verdichtungsflaschen, wie sie bei der Kaliumbereitung angewendet werden, nur in grösserem Maasstabe, hinter einander aufzustellen, in welchem Falle in der zweiten die grösste Menge Kohlenoxydkalium enthalten ist, während in der ersteren sich das reine Kalium ansammelt. Von der Menge der Kohle soll die Menge des zu erwartenden Kohlenoxydkaliums abhangen, indem man bei Zusatz von mehr Kohle fast kein Kalium erhält, — eine Erfahrung, die gar nicht mit den Versuchen von Schoedler (diese Annalen XX, S. 2.) übereinstimmt, wobei gerade die Bildung von schwarzer Masse einem zu geringen Verhältnisse von Kohle beigemessen wird.

Das Produkt der ersten Flasche enthält Kaliumkugeln, die man herausliest, um das Kohlenoxydkalium allein zu haben; es kann jedoch auf keinen Fall in dieser Art von allem überflüssigen Kalium befreit werden. Die dritte Flasche enthält vom Anfang an Wasser, und aus den darin enthaltenen Lösungen gewinnt man etwas krokonsaures Kali. Die absichtliche Darstellung des Kohlenoxydkaliums, indem Kalium über glühende Kohlen getrieben wurde, gab ein negatives Resultat. Auch ist dem Verfasser die Darstellung des Kohlenoxydkaliums aus seinen beiden Bestandtheilen[1]) in der Art nicht gelungen, dass er daraus die Identität der schwarzen Masse mit jenem neuen Produkte, was aus der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Kalium entsteht, hätte feststellen können. Diese Masse gab nämlich beim Auflösen eine sehr schwach gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nur sehr wenig krokon- und kleesaures Kali ausschied, während Liebig krokonsaures und kleesaures Kali daraus wie aus der gewöhnlichen schwarzen Masse erhielt. Die Gewinnung des Kohlenoxydkaliums in trocknen Flaschen giebt zwar ein sehr angenehmes Produkt, ist aber wegen der leicht eintretenden Explosionen für den damit Arbeitenden zu ängstlich und gefährlich.

Die Entstehung des rhodizonsauren Kalis aus dem Kohlenoxydkalium ist sowohl an der Luft, als bei der Behandlung mit Wasser dem Factum nach schon von Gmelin und Liebig beobachtet, aber nicht näher untersucht worden.

Breitet man das vom Steinöl möglichst befreite Kohlenoxydkalium in dünnen Schichten an der Luft aus, so verwandelt es sich bald in ein hellrothes Pulver. Man

---

[1]) Vgl. diese Annalen, XI. S. 182 u. folg.

darf es hierbei nicht zu lange stehen lassen, weil beim Zerfliessen der Masse, die durch das stellenweise gebildete Aetzkali herbeigeführt wird, eine fernere Zersetzung in krokonsaures Kali statt findet.

Das so erhaltene hellrothe Pulver wird nun gesammelt, indem man es vom Glase, in dem es ziemlich fest haftet, mit Bergöl abspült, auf einem Filter sammelt, zwischen Papier auspresst, und durch Abwaschen mit Alkohol, in dem es unlöslich ist, vom anhängenden Bergöl befreit.

Man kann auch das rothe Pulver mit destillirtem Wasser von den Wänden abspülen, wobei sich sogleich eine gesättigte Lösung bildet, die das übrige Salz vollkommen vom Glase abspült; es setzt sich bald in der Lösung zu Boden, man filtrirt schnell und wäscht das Wasser mit Weingeist ab. Dieser rothe Körper ist nun das rhodizonsaure Kali, worin die Säure, um es vorläufig nur zu erwähnen, die Zusammensetzung $C_3\ O_5$ hat.

Durch den Einfluss von reinem Kali verwandelt sich die gebundene Rhodizonsäure rasch in Krokonsäure, und hierin ist der Grund zu suchen, dass dieser Stoff nicht früher entdeckt wurde. Aus dem Kohlenoxydkalium der ersten Flasche ist es demnach auch schwierig diesen Körper zu erhalten, weil aus dem vielen eingemengten Kalium sich viel Kali bildet, welches die genannte Wirkung äussert. Behandelt man diese Masse demnach sogleich mit Wasser, so erhält man eine gelbe Lösung von krokonsaurem Kali statt von rhodizonsaurem Kali. Um dieses zu vermeiden, muss man das meiste Kalium und Steinöl erst durch Alkohol oxydiren und entfernen, und dann erst die ausgewaschene Masse der Luft aussetzen.

Löst man das Kohlenoxydkalium in Wasser auf, so entsteht ebenfalls rhodizonsaures Kali, indem sich anfangs ölbildendes Gas und nachher Kohlenoxydgas entwickelt. Legt man die für das Kohlenoxydkalium von Liebig gefundene Zusammensetzung zu Grunde, so lässt sich der Verlauf der Verwandlung consequent verfolgen.

Ist nämlich das Kohlenoxydkalium $C_7\ O_7 + K_2$, so bilden 2 At. Wasser durch ihren Sauerstoff 2 At. Kali, und die freigewordenen 4 At. Wasserstoff bilden mit 2 At. C aus dem Kohlenoxydkalium 2 At. ölbildendes Gas. Es würden nun von den $C_7\ O_7$ nur $C_5\ O_7$ übrig bleiben, welche aber keine Verbindung eingehen; dagegen gehen noch von jedem Stoffe 2 Atome, also $C_2\ O_2$ (Kohlenoxydgas) ab, und es bleibt $C_3\ O_5$ (Rhodizonsäure) übrig, welche mit den 2 Atomen Kali in Verbindung gehen; das ganze also nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} C_7\ O_7 + K_2 \\ H_4 + O_2 \\ \hline \end{array}$$

$$= C_5\ O_7 + C_2\ H_4 + 2\ KO$$

$$= C_3\ O_5 + C_2\ O_2 + C_2\ H_4 + 2\ KO$$

$= C_3\ O_5 + 2\ KO +$ Kohlenoxydgas und ölbildendem Gas, welche sich entwickeln.

Einen sehr interessanten Gesichtspunkt bietet die freiwillige Zersetzung des rhodizonsauren Kalis in krokon- und kleesaures Kali. Lässt man die Lösung von Kohlenoxydkalium, welche rhodizonsaures Kali ist, stehen, so wird die dunkelrothgelbe Farbe bald blassgelb, und sie giebt mit Reagentien kein Zeichen mehr von Rhodizonsäure, sondern nur von Krokon- und Kleesäure. Man bemerkt schon beim Abdampfen, dass die Menge des gebildeten kleesauren Kalis doppelt so gross ist, als die des krokonsauren. Es entstehen 1 At. krokonsaures und

Digitized by Google

2 At. kleesaures Kali, indem 3 Atome rhodizonsaures Kali zersetzt werden. Diese bestehen aus $C_9 O_{15} + 6 KO$
und daraus bilden sich 1 At. krokonsaures Kali . . . . $C_5 O_4 + KO$
und 2 At. kleesaures Kali . . . . $C_4 O_6 + 2 KO$

zusammen . . $C_9 O_{10} + 3 KO$

man ersieht also, dass O_5 und 3 KO übrig bleiben, wenn die Zersetzungsprodukte von dem angewandten rhodizonsauren Kali abgezogen werden. Die Ausscheidung des Sauerstoffs wagt der Verfasser nicht mit vollkommener Bestimmtheit zu behaupten, denn entweder hätte sich reines Gas absondern, oder im *status nascens* Kohlensäure aus Kleesäure entstehen müssen, welches beides nicht nachgewiesen ist. Die Gründe, welche der Verfasser für diese Ansicht vorbringt, bestehen darin, dass die Zersetzung auch in verschlossenen Gefässen geschieht, dass kein Kohlenstoff ausgeschieden wird, dass unter Sauerstoffgas die Zersetzung langsamer geschehe, und Kohlensäure in die Flüssigkeit geleitet, keine besondere Wirkung äussere. Von diesen Gründen scheint keiner einige Beweiskraft zu besitzen. Das Freiwerden von Kali ist jedoch bestimmt beobachtet worden, indem die entfärbte Flüssigkeit an der Luft Kohlensäure anzieht.

Trocknes rhodizonsaures Kali hält sich unverändert; ebenso in Aether oder Weingeist aufbewahrt. Bringt man aber dazu etwas Aetzkalilösung, so geschieht die Zersetzung augenblicklich, das Salz wird lichtgelb, und wenn man es auflöst, erhält man Reactionen von Krokon- und Kleesäure. Die Zersetzung, welche das reine rhodizonsaure Kali in Auflösung erst nach längerer Zeit erfährt, wird durch das Aetzkali also rasch eingeleitet. Diess ist auch der Grund, warum die kaliumhaltige Masse

der ersten Vorlage sogleich eine gelbe Lösung von krokonsaurem Kali giebt. Auch die Eigenschaft der anfangs röthlichen Lösung, allmählig gelb zu werden, ist schon von **Liebig** bemerkt worden. Die schwarze Masse enthält aber, wie der Verfasser gezeigt hat, keine Spur von Rhodizonsäure fertig gebildet, wie diess bereits von der Krokonsäure bekannt ist; denn wurde dieselbe mit absolutem Alkohol behandelt, der mit Schwefelsäure angesäuert war, so enthielt derselbe nachher keine Spur von einer dieser beiden Säuren.

Wir haben die Bildung des rhodizonsauren Kali zuerst beschrieben, weil diess der natürliche Verlauf der Arbeiten ist, wenn man diesen Stoff darstellen und kennen lernen will. Es bleibt uns noch übrig, die Darstellung und Eigenschaften der reinen Säure und ihrer Salze zu beschreiben, sowie zuletzt auf die analytischen Versuche zurück zu kommen, welche uns über die Zusammensetzung dieser Verbindungen belehren sollen. Die Darstellung der Rhodizonsäure geschieht am besten aus dem Kalisalze. Man vertheilt dieses in absolutem Alkohol und setzt eine solche Menge mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure zu, als es die im Salze enthaltene Menge Kali zulässt. Hat man etwas mehr Schwefelsäure zugesetzt, so wird diese vorsichtig mit Barytwasser ausgefällt, so lange der Niederschlag nur blassroth ist; fängt er an, stark roth zu werden, so ist er ganz rhodizonsaurer Baryt. Uebrigens schadet bei der Darstellung der meisten Salze mit dieser Säure ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure nichts.

Die Schwefelsäure muss vorher mit Alkohol verdünnt sein, weil sie sonst zu örtlich wirken, und einen Theil Rhodizonsäure zerstören würde. Man lässt einmal aufkochen und das schwefelsaure Kali mit dem unzersetzten

rhodizonsauren Kali zu Boden sinken. Man kann die Säure im Alkohol gelöst, welche Lösung farblos ist, aufbewahren; will man sie jedoch starr haben, so dampft man den Alkohol ab, wo sie in farblosen, durchsichtigen, nadelförmigen oder auch körnigen Krystallen von nicht leicht erkennbarer Form, zurückbleibt. Mit Aether gelingt die Darstellung nicht so gut.

Die Rhodizonsäure besitzt einen säuerlichen, etwas zusammenziehenden Geschmack und keinen Geruch. Lässt man einen Tropfen auf der flachen Hand verdampfen, so färbt er die Stelle gelblichroth; ebenso färbt sich ein Papier, welches in die Säure eingetaucht wird und damit trocknet, roth. Von dieser Eigenschaft ist auch der Namen der Säure in consequenter Analogie mit der Krokonsäure abgeleitet. So wie die Krokonsäure an die gelbe Farbe des Safrans (κρόκος) erinnert, so bedeutet Rhodizonsäure, die rosenrothfärbende Säure, von ῥοδίζω. Es ist nämlich das Eigenthümliche dieser Säure, dass alle ihre Verbindungen, obgleich sie selbst farblos ist, eine röthliche Farbe besitzen. Durch concentrirte Säuren wird sie schnell, auf eine nicht weiter studirte Weise zersetzt.

Einige ihrer wichtigeren Reactionen bestehen in folgenden: Mit Aetzkali und Natron, jedoch ohne Ueberschuss derselben, versetzt, entstehen blutrothe Niederschläge; Ammoniak giebt eine granatbraune Verbindung, alle in Wasser löslich. Barytwasser giebt einen karminrothen Niederschlag, Strontian einen violetrothen; die Metallsalze geben karminrothe (Zinn, Silber) oder rothbraune (Kupfer, Eisenoxydul) überhaupt Nüancen von roth in braun, violett und scharlachroth.

Die Rhodizonsäure verbindet sich theils auf directem Wege mit Basen, theils erhält man die Verbindungen durch doppelte Zersetzung. Sie röthet das Lakmuspapier

Digitized by Google

bleibend, und erträgt eine grössere Hitze, als die des siedenden Wassers, wird jedoch bei einer höhern Temperatur grauschwarz und die Zersetzungsprodukte verflüchtigen sich ohne Rückstand.

Die rhodizonsauren Salze unterscheiden sich von den krokonsauren derselben Base meistens durch eine viel tiefere Färbung, die von dem Rosen- und dem Karminrothen bis zum Chocoladebraunen geht. Das lichteste Salz ist das Barytsalz.

Sie sind um so heller, je feiner sie vertheilt sind, also aus einer je verdünntern Auflösung sie gefällt sind. Eine besondere Eigenthümlichkeit zeichnet die rhodizonsauren Salze aus, welche allein von der Aggregation herzuleiten ist, nämlich die Tendenz, einen Metallglanz anzunehmen, welcher ganz von der Farbe des Salzes verschieden ist. Sammelt man das Kalisalz auf einem Filter und trocknet es, so sieht man einen blaugrünen Schimmer an der Oberfläche; polirt man aber das Pulver auf dem Papiere mit Achat, so tritt sogleich der schönste bläulich grüne Metallglanz hervor, der nichts von der Farbe des Salzes zeigt und sich unverändert an der Luft hält. Es geschah mehrmal, dass das mit Alkohol behandelte Kohlenoxydkalium in der Mitte schwarz blieb, und sich auch beim Trocknen nicht veränderte. Wurde diese schwarze Masse zu Pulver gerieben, so wurde sie schön roth. Aehnliche Erscheinungen zeigen bekanntlich der natürliche Eisenglanz, der sublimirte Zinnober, das Selen und viele andere Stoffe.

Die rhodizonsauren Salze sind im trocknen Zustande unveränderlich, ausser, dass sie etwas dunkler werden, indem sie sich verdichten. Das Licht hat keinen Einfluss auf sie.

Durch Wärme werden dieselben noch lange vor dem Glühen zersetzt, indem sie gewöhnlich gar nicht, oder nur schwach und ruhig verglimmen, wodurch sie sich von den krokonsauren Salzen unterscheiden, welche meistens unter starkem Funkensprühen verbrennen. Kohle scheidet sich aus, und die Base bleibt als Oxyd, als kohlensaures Salz oder als Metall zurück. Die alkalischen Salze sind in Wasser löslich, die Metallsalze dieser Säure schwer löslich oder ganz unlöslich.

Die Farbe der concentrirten Lösungen ist fast rothbraun, stark gelb färbend. Die Intensität der Farbe nimmt meistens schnell ab, durch die oben erwähnte Zersetzung in Krokon- und Kleesäure, so dass lichtgefärbte Lösungen ganz farblos werden.

Die wässrigen Lösungen sind bis jetzt nicht zum krystallisiren gebracht worden, indem beim schnellen Eindampfen keine Krystalle entstehen können, und beim langsamen die Zersetzung zu weit fortschreitet.

Aether und Alkohol lösen die meisten Salze nicht auf, worauf sich auch die oben beschriebene Darstellung des Kalisalzes gründet. Die übrigen Verbindungen erhält man durch doppelte Zersetzung mit dem Kalisalze, oder durch unmittelbares Zusammenbringen mit der Base, oder am besten, wenn man das Acetat oder Chlorid, in Wasser oder Alkohol gelöst, mit der alkoholischen Lösung der Säure zersetzt. Auf diese Weise erhält man auch die schönsten Farben. Ueber die einzelnen Verbindungen, die jedoch geringeres Interesse darbieten, verweisen wir auf die oben angeführte Schrift.

Wir haben nun noch die analytischen Versuche über die Zusammensetzung dieser Säure näher zu betrachten. Es scheint uns, dass dieselben noch nicht genügend sind,

alle Zweifel über die chemische Constitution der Säure zu heben. Um das Atomgewicht der Säure oder ihre Sättigungscapacität zu bestimmen, wurde das Bleisalz auf die bekannte Weise verbrannt und das zurückbleibende Oxyd gewogen. Es wird ausdrücklich bemerkt, dass nur Bleioxyd zurückgeblieben ist, in welchem Falle Sauerstoff aus der Atmosphäre hinzutreten musste, um den Kohlenstoff der Säure vollkommen zu verbrennen, da auf C_3 nur O_5 vorhanden sind, statt O_6, welche dazu erforderlich sind. Bei dieser Bestimmung müssen wir einige Zweifel erheben. Das Bleisalz wurde durch Fällung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit dem Kalisalze erhalten. Das Kalisalz enthält aber, nach den Versuchen des Verfassers, 2 At. Kali auf 1 At. Säure; dagegen berechnet der Verf. aus der Verbrennung des Bleisalzes 3 Atome Bleioxyd auf 1 At. Säure. Es ist ersichtlich, dass in diesem Falle von den 3 Atomen Essigsäure, die im angewandten Kalisalze nur 2 Atome Kali finden, 1 At. Essigsäure frei werden muss, indem ein sehr basisches Salz niederfällt. Es ist jedoch nicht bemerkt, ob die Flüssigkeit durch diese Fällung sauer geworden ist. Die Verbrennung des Bleisalzes hat nur dann für die Bestimmung des Atomgewichtes einen entscheidenden Werth, wenn man aus der Entstehung des Bleisalzes über den Zustand seiner Neutralität völlige Gewissheit hat, welche man gewöhnlich dadurch erlangt, dass aus entschieden neutralen Salzen eine Zersetzung mit Beibehaltung der Neutralität statt findet. Es ist deshalb ein logischer Fehler, wenn man aus dieser Verbrennung die Anzahl der Bleioxydatome bestimmen will, wie es in vorliegender Arbeit geschehen ist. Denn ein Atom der Säure nennt man diejenige Quantität, welche sich mit einem Atome einer jeden Base verbindet; kennt man aber die Anzahl der Atome der Base

nicht aus der Genese des Salzes, so hört alle fernere Bestimmung des Atomgewichtes auf, und die Bestimmung des Säuregehaltes dient nur als Vorbereitung der Elementaranalyse der Säure, wenn man das Bleisalz dazu verwenden will. Dass aber im vorliegenden Falle die Neutralität des Bleisalzes unverbürgt ist, geht daraus hervor, dass das angewandte Kalisalz schon 2 Atome Kali enthält, und das Bleisalz gar 3 Atome Bleioxyd enthalten soll, eine Zersetzuug, welche jedenfalls sehr verwickelt ist.

In 3 ziemlich übereinstimmenden Versuchen wurden aus 0,100 Gr. des rhodizonsauren Bleioxydes 0,085 Gr. Bleioxyd enthalten, so dass 100 Theile des Salzes 85 pCt. Bleioxyd und 15 pCt. Säure enthalten.

Aus den eben entwickelten Gründen lässt sich daraus nicht das Atomgewicht der Säure berechnen.

Zur Elementaranalyse der Säure wurden zwei Portionen des Bleisalzes verwendet, wobei zu bedauren ist, dass diese beiden Portionen nicht besonders dargestellt worden sind, indem diess wenigstens über die constante Zusammensetzung des Salzes uns belehrt haben würde.

Im ersten Falle wurden 0,500 Gr. rhodizonsaures Blei verbrannt. Die erhaltene Kohlensäure betrug 0,086 Grm. und der Chlorcalciumapparat hatte um 0,005 Grm. zugenommen; da jedoch in einem Versuche kein Wasser gebildet wurde, so kann es auch hier als hygroscopisch betrachtet werden.

0,500 Grm. Bleisalz enthalten aber 0,075 Grm. Säure und man hätte also auf 75 Substanz 86 Kohlensäure erhalten, woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet

100 Theile Säure enthalten	31,706	Kohlenstoff
und	68,294	Sauerstoff
	100	

Zu einem zweiten Versuche wurden 0,450 Grm. Bleisalz = 0,0675 Säure verwendet und daraus 0,076 Kohlensäure und kein Wasser erhalten. Man erhält daraus eine procentische Zusammensetzung

von 31,133 Kohlenstoff
und 68,867 Sauerstoff
100

Beide Analysen geben ziemlich nahe die Formel $C_3\ O_5$, wornach die berechnete procentische Zusammensetzung der Säure folgende ist

31,442 Kohlenstoff
68,558 Sauerstoff.

Gehen wir mit dieser Analyse auf das rhodizonsaure Bleioxyd zurück, so enthalten dessen 85 pCt. Bleioxyd 6,095 Sauerstoff und die 15 pCt. Säure 10,283 Sauerstoff, woraus das Verhältniss des Sauerstoffs in der Säure zu dem in der Base sich wie 5:3 herausstellt, woraus man genöthigt war, in diesem Salze 3 Atome Bleioxyd anzunehmen.

Das rhodizonsaure Kali wurde auf seinen Säuregehalt durch Verbrennung im Tiegel untersucht. 0,100 Grm. Kalisalz hinterliessen 0,091 Grm. kohlensaures = 0,061961 reinem Kali; wornach das Salz besteht aus

61,962 Kali
und 38,038 Rhodizonsäure. Der Sauerstoffgehalt beider ist 10,49 und 26,05 oder wie 2:5, wesshalb man im Kalisalze 2 Atome Kali annehmen musste. Betrachtet man dieses Salz als ein basisches, so ist dessen Formel

$$C_3\ O_5 + 2\ KO,$$

und das Atomgewicht der Säure 729,611 und nicht 1029,314, wie es angeführt ist (a. a. O. S. 14), welches der Formel $C_3\ O_8$ entspricht, die sich nicht aus den Versuchen ableiten lässt. Andere Salze dieser Säure

sind nicht untersucht und es ist noch nicht ermittelt, ob die Säure keine Verbindung mit 1 Atom Base eingeht, oder ob man das Atom der Säure verdoppeln müsse, um das oben beschriebene Kalisalz als neutral ansehen zu können. F. M.

Zusatz.

Die vorstehenden Versuche haben den Zweck, uns über die Natur der sogenannnten Rhodizonsäure zu unterrichten, allein dieser Zweck ist meiner Meinung nach nicht erreicht. Die Art schon wie die Rhodizonsäure dargestellt worden, beweist, dass man ihre Eigenschaften nicht kennt: sie wurde aus dem Kalisalz durch Schwefelsäure geschieden, welche, um die Auflösung des schwefelsauren Kalis zu verhindern mit Weingeist verdünnt war. Man weiss nun, dass Weingeist, auch in der Kälte mit Schwefelsäure gemischt, die Bildung von Aetherschwefelsäure bedingt, deren Verbindung mit Kali in Weingeist löslich ist. Die weissen Krystalle, welche Herr Heller aus dieser Auflösung erhielt, sind ohne Zweifel nichts anders als ätherschwefelsaures Kali.

Was nun die Zusammensetzung der Rhodizonsäure betrifft, so kann man mit positiver Gewissheit behaupten, dass die Zahlen, welche Hr. Heller erhielt, nicht richtig sind; es ist auch diese Arbeit ein neuer Beweis, wie wenig die Zahlenresultate einer Analyse genügen, um die Art der Zusammensetzung eines Körpers festzusetzen. Die Aufgabe ist hierbei, den Körper, dessen Zusammensetzung man ausmitteln will, in gewisse Produkte von bekannter Zusammensetzung zu zerlegen und aus diesen

die zweifelhaften Grössen zu bestimmen; es sind reine algebraische Aufgaben, die derjenige mit Sicherheit löst, welcher durch das Experiment die einfachsten Gleichungen zu finden weiss. Die schönen Aequationen, welche Hr. Gmelin in seiner Arbeit gelöst hat, hätten Herrn Heller in der seinigen als Leitfaden dienen müssen, aber die Algebra ist nicht Jedermanns Sache; Gmelin erhitzte z. B. krokonsaures Kali für sich, und erhielt Kohle, kohlensaures Kali, freie Kohlensäure, Kohlenoxydgas. Die Menge des Sauerstoffs des Kalis verhielt sich zu der der Kohlensäure und des Kohlenoxydgases = 1 : 4; die Menge der zurückgebliebenen Kohle zu der Kohle in der Kohlensäure und dem Kohlenoxydgas = 3 : 2. Dieses sind Verhältnisse, welche mit den durch die Analyse gefundenen genau übereinstimmen. Hr. Dr. Heller hätte z. B. beim Glühen des rhodizonsauren Kalis erhalten müssen: Kohle, Kohlensäure und kohlensaures Kali oder kohlensaures Kali und Kohlenoxydgas; der Sauerstoff des Kohlenoxydgases oder der freien Kohlensäure hätte sich zum Sauerstoff der Kohlensäure des gebildeten kohlensauren Kalis verhalten müssen wie 1 : 4 etc. etc.

Eine der schönsten Gleichungen ist aber die Umwandlung des rhodizonsauren Kalis in kleesaures und krokonsaures Kali; sie ist nicht entfernt gelöst worden. Es ist nach Herrn Heller Thatsache, dass diese Umwandlung ohne Zutritt der Luft d. h. in verschlossenen Gefässen vor sich geht, und man bemerkt dabei nicht die geringste Gasentwickelung; man erhält nichts wie freies Kali und die genannten beiden Salze. Nach der Zusammensetzung des rhodizonsauren Kalis müssen aber von 3 At. 3 Atome Sauerstoff des Salzes frei werden, aber von freiem Sauerstoffgas ist keine Spur beobachtet worden. Alle Vermuthungen und Voraussagungen des

Digitized by Google

Hrn. Heller beweisen nichts gegen diese schlagende Thatsache. Herr Heller nimmt ferner an, dass von 3 At. rhodizonsauren Kalis 2 Atome kleesaures Kali entstehen; diess ist ebenfalls nur eine Supposition, aus der nicht bewiesenen Zusammensetzung der Rhodizonsäure; nichts war aber leichter als das Verhältniss der gebildeten Kleesäure zu bestimmen, da der kleesaure Kalk ganz unlöslich ist.

Meine Angabe, dass das Kohlenoxydkalium aus 7 At. Kohlenoxyd und 2 At. Kalium bestehe, ist nichts weiter, als ein Bild, um sich die Entstehung der Kleesäure und Krokonsäure zu versinnlichen; wir sind noch weit entfernt, diese Vorstellung für wahr zu halten, denn dazu gehören Beweise, die bis jetzt nicht geliefert sind. Dem Folgenden muss man z. B. keinen grösseren Werth beilegen, wenn man nämlich annimmt, das rhodizonsaure Kali bestehe aus $7\,CO + 3\,KO$; und zerlege sich in der Auflösung in $C_2\,O_3$, $KO + C_5\,O_4$, $KO + KO$, so erklärt das dem Anschein nach die Bildung der Krokonsäure, der Kleesäure und des freien Kalis vollkommen. Was diese Meinung unterstützt, ist der Umstand, dass diese Verbindung nach dem Verbrennen 61 pCt. kohlensaures Kali geben müsse; nun hat aber Herr Heller 61,9 kohlensaures Kali wirklich erhalten; der kleine Ueberschuss kann von etwas klee- und krokonsaurem Kali herrühren, deren Bildung bei Berührung mit Wasser unvermeidlich ist. Nach allem, was vorliegt, enthält das rhodizonsaure Kali die Elemente von Krokonsäure und Kleesäure in der Art, das bei der Umwandlung weder etwas ausgeschieden noch aufgenommen wird; es enthält ferner mehr Kali, als wie der Verbindung $7\,CO + 2\,KO$ entspricht.

Herr Heller nimmt an, dass das bei der Auflösung des Kohlenoxydkaliums entwickelte Gas ölbildendes Gas und Kohlenoxydgas sey; diess ist positiv nicht richtig. Dieses Gas explodirt bei Vermischung mit Chlor mit einer hellleuchtenden Flamme unter Abscheidung von Kohle, eine Erscheinung, welche Hr. E. Davy [1]) in Dublin zuerst beobachtet hat; ich habe das Vergnügen gehabt, diesen schönen Versuch in dem Laboratorium des Hrn. Davy selbst zu sehen, so dass nun die Verschiedenheit dieses Gases von dem ölbildenden Gase gewiss erscheint.

Ich habe die Versuche des Hrn. Heller vielleicht strenger beurtheilt, als sie bei einer ersten Arbeit verdienen; allein bei einem Manne, wie Hr. Dr. Heller, welcher Liebe zur Wissenschaft und Ausdauer und Fleiss verbindet, ist es von der grössten Wichtigkeit, dass er gleich vom Anfang an den rechten Weg erkennen lernt — welcher allein zu bleibenden und werthvollen Resultaten führt. J. L.

Untersuchungen über die verschiedenen Methoden zur Darstellung eines reinen kohlensauren Kalis;

von *H. Wackenroder.*

Wenn man gleich mit Recht annehmen darf, dass die in der praktischen Chemie am häufigsten gebrauchten

[1]) Vergl. diese Annalen, XXIII., S. 145.

Präparate eben ihrer Wichtigkeit wegen, auch am vollständigsten erforscht und gekannt sind, damit nicht aus einer fehlerhaften Beschaffenheit derselben Irrthümer und Missgriffe bei analytisch-, pharmaceutisch- und technisch-chemischen Arbeiten hervorgehen: so wird man doch bei näherer Betrachtung manchmal die Sache anders finden. Einen Beleg dafür können unter Andern unsere Untersuchungen über die Verunreinigung der gemeinen Schwefelsäure und mehrerer mittelst derselben bereiteten Präparate mit Arsenik und mit salpetriger Säure abgeben. Untersuchungen dieser Art erfordern indessen zur Erfüllung ihres Zweckes viel Zeit, ohne dabei geeignet zu seyn, neue und wichtige Beiträge zur Erweiterung der Wissenschaft zu liefern. Nichtsdestoweniger können sie manchmal zur festen Begründung des bereits Bekannten sehr wohl beitragen, und dann auch der Wissenschaft einen wirklichen und allgemeiner eingreifenden Nutzen gewähren. Ich hoffe nun, dass die in Folgendem mitgetheilten Versuche dem praktischen Chemiker und Pharmaceuten einigermassen von Nutzen und Interesse seyn werden. Sie sind in der Absicht von uns vorgenommen worden, um über die Ungleichheiten oder Widersprüche in den Vorschriften zur Darstellung eines reinen kohlensauren Kalis durch eigne Erfahrung ins Klare zu kommen, und zu einer entschiedenen Ueberzeugung in diesem Punkte zu gelangen. Manche dieser Versuche sind von den Mitgliedern des hiesigen pharmaceutischen Instituts öfters wiederholt worden; insbesondere aber ist bei derselben Herr. Haenert aus Bischoffroda thätig gewesen.

1. Kohlensaures Kali aus Pottasche.

Es ist bekannt genug, dass dieses Salz *jederzeit* Kieselsäure und Chlor in ziemlicher Menge, sodann Schwe-

Digitized by Google

felsäure in geringerer oder grösserer Menge und zuweilen auch einige andere weniger bedeutende Verunreinigungen enthält. Man sollte daher dasselbe nicht *gereinigtes kohlensaures Kali* nennen, unter welchem Namen es in den Preislisten der Fabrikanten gewöhnlich aufgeführt und dann gar nicht selten als *reines* kohlensaures Kali in Apotheken eingeführt wird. Vorzüglich sollte man sich in Hand- und Lehrbüchern dieser ungenauen Bezeichnung der *gereinigten Pottasche* oder des *kohlensauren Kalis aus Pottasche* enthalten. Schon aus dieser Rücksicht kann auch der Name Kali carbonicum crudum depuratum, welchen die neue Hannöversche Pharmacopöe gegen die früher gewählten cineres clavellati depurati vertauscht hat, nicht ganz zweckmässig erscheinen.

Auf die verbesserte Methode zur Darstellung dieses kohlensauren Kalis, welche von der Hessischen, Preussischen, Hannöverschen und Sächsischen Pharmacopöe in ihren neuesten Ausgaben aufgenommen worden ist, habe ich schon in Kastner's Archiv, B. 11. H. 2. (1827) aufmerksam gemacht, und daselbst zugleich bemerkt, dass das erste Abdampfen der Pottaschen-Lösung nur so weit brauche getrieben zu werden, dass die Masse beim Kaltrühren in ein *trocknes* krystallinisches Salz übergehe. Bei dem Wiederauflösen desselben in wenigem kaltem Wasser wird ein grosser Theil der Kieselerde nebst dem kohlensauren Kalk, welcher sich aus der Pottasche meistens mit auflöst, abgeschieden. Durch ein nochmaliges Auflösen und Abdampfen kann noch weiter ein kleiner Theil der Kieselerde fortgeschafft werden, ohne dass jedoch davon ein grosser Nutzen zu erwarten wäre. Der Meinung aber, dass bei diesem Verfahren die Entfernung beigemischter kleinerer Mengen von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium bezweckt werde (vergl. Dulk's Commentar

zur Preuss. Pharmac. II. S. 476), kann ich nicht beistimmen. Dann habe ich in Kastner's Archiv a. a. O. zu der Erfahrung von Fabroni und Phillips über das krystallisirte kohlensaure Kali bemerkt, dass man dieses Salz auch aus der Pottaschenlösung ziemlich rein gewinnen könne. Lässt man diese Auflösung nur einige Wochen an der Luft stehen, bevor man sie bis zur starken Salzhaut abdampft, so bekommt man ein Salz, welches wahrscheinlich mehr als 1 At. CO_2 enthält, und nach dem Abspülen mit kaltem Wasser zuweilen ziemlich rein ist von Kieselerde, aber nicht rein von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali. Durch mässiges Erhitzen dieses Salzes in einem Tiegel und durch Auflösen desselben in Wasser würde man ein von Kieselerde ziemlich freies, dem kohlensauren Kali aus dem gewöhnlichen zweifach kohlensauren Kali nahe kommendes Salz gewinnen können.

Eine neulich von mir vorgenommene Untersuchung verschiedener Salze, welche unter dem Namen von Sal Fumariae, Absinthii, Centaurii minoris, Cardui benedicti, Juniperi u. s. w. in einer alten Apotheke vorkamen, zeigt abermals die Voreiligkeit, deren man sich bei dem Reformiren des Arzneischatzes schuldig gemacht hat. Diese Salze nämlich, welche ohne Zweifel der alten Vorschriften (vergl. Jungken: Corpus pharmaceutico-chymico-medicum universale. 1732) gemäss durch Krystallisirenlassen der Aschenlaugen dargestellt worden waren, enthielten sämmtlich nur *wenig* oder *sehr wenig* kohlensaures Kali, und bestanden übrigens theils aus Chlorkalium und etwas schwefelsaurem Kali, theils aus schwefelsaurem Kali und weniger Chlorkalium. Ihre grosse Verschiedenheit von der gereinigten Pottasche, welche man denselben jetzt substituirt, liess sich schon an der äussern Beschaffenheit dieser an der Luft wenig oder gar nicht feucht werdenden Salze zur Genüge ersehen.

2. Kohlensaures Kali aus gereinigtem Weinstein.

Dieses Salz Kali carbonicum purum zu benennen, entspricht nicht ganz der Wahrheit, in so fern nur bei Beachtung gewisser Cautelen dasselbe beinahe absolut rein dargestellt werden kann.

Wenn man käuflichen gepulverten Cremor Tartari in einem bedeckten Hessischen Schmelztiegel eine halbe Stunde lang oder überhaupt lange genug einer schwachen Rothglühhitze aussetzt, dann die kohlige Masse, welche leicht aus dem Tiegel genommen werden kann, mit kaltem Wasser in einer Porcellanschale auslaugt, die Flüssigkeit filtrirt und sie in derselben Schale abdampft: so erhält man ein ganz weisses Salz, welches zwar keine Schwefelsäure, aber wohl eine Spur Chlor enthält. Eine geringe Menge von Chlor in diesem kohlensauren Kali fand auch Bauersachs (Annalen der Pharmacie. IX. 136), sowohl wenn der gereinigte Weinstein in einem Tiegel, als auch wenn derselbe in Papiertuten eingeschlagen in offenem Feuer calcinirt worden war. Die hauptsächlichste Verunreinigung desselben besteht aber in *Kalk* und *Talkerde.* Wird nun das Salz in etwa 4 Theilen Wassers wieder aufgelöst und die durch ruhiges Stehen geklärte Auflösung filtrit, so bringt ein Zusatz von etwas Oxalsäure darin entweder gar keine Trübung oder erst nach längerer Zeit eine geringe hervor. Dampft man sie aber nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure zur Trockenheit ab, so hinterbleibt beim Auflösen des Salzes in angesäuertem Wasser eine merkliche Menge von Kieselerde. Kalk und Kieselerde führt Berzelius in seinem Lehrbuche B. 4. S. 105 ausdrücklich an als Verunreinigungen des aus Weinstein bereiteten kohlensauren Kalis.

Die Verunreinigung mit Kalk erklärt sich aus dem weinsteinsauren Kalk in dem Cremor tartari, dessen Menge

von **Vauquelin** auf 5 bis 7, und von **Bucholz** selbst auf 14,3 pCt. angegeben worden, jedenfalls aber veränderlich ist. Sie kann auch nicht auffallen, wenn man weiss, dass der kohlensaure Kalk bei der Digestion mit kohlensaurem Kali gerade so aufgelöst wird, wie der kohlensaure Baryt von kohlensaurem Natron, so dass man mit Hülfe dieses Barytsalzes das gemeine kohlensaure Natron wohl von seiner Schwefelsäure befreien, aber dennoch nicht unmittelbar rein darstellen kann. Der kohlensaure Kalk löst sich aus der Weinsteinkohle dann vorzüglich auf, wenn der grösste Theil des kohlensauren Kalis ausgewaschen worden ist. Man sieht alsdann die mit einander sich vermischenden Auszüge stark trübe werden. Entweder löst sich der kohlensaure Kalk in einer schwächern Lösung des kohlensauren Kalis reichlicher auf, oder er geht bei längerer Digestion, besonders in der Wärme, in caustische über. Aus kalkreichen Pflanzenaschen wird er augenscheinlich als ätzender Kalk ausgezogen. Die Verunreinigung mit Kieselerde hingegen könnte man wohl, und so geschieht es meistens, der Anwendung eines irdenen Tiegels zuschreiben. Ich habe daher eine Portion desselben gepulverten Weinsteins in einem Platintiegel verkohlt, und die erhaltene Lauge in einer Porcellanschale abgedampft. Beim Wiederauflösen des Salzes in Wasser hinterbleibt aber nicht nur ein ziemlich starker, flockiger Rückstand von Kalk, Talkerde und Alaunerde, sondern in der klaren Flüssigkeit zeigte sich auch eine kleine Menge von Kieselerde aufgelöst. Da aus dieser Auflösung das einfach kohlensaure Kali ziemlich leicht auskrystallisirt werden kann als $KO + CO_2 + 2Aq$, so wäre wohl zu versuchen, auf diese Weise die kleine Menge von Kieselerde völlig abzuscheiden.

Der offenbare Vorzug, welchen die Benutzung eines Platintiegels zur Verkohlung des Weinsteins hat, muss in der Praxis meistens verloren gehn. Das Calciniren des in Papiertuten eingepackten Weinsteins zwischen glühenden Holzkohlen schützt aber weder gegen die Einmengung der Holzasche, noch gegen einen ansehnlichen Verlust des Products. Da nun auch ein eiserner Tiegel bei öfterm Gebrauche Unbequemlichkeiten darbietet, so wende ich jetzt einen hessischen Schmelztiegel an, dessen innere Fläche mit einem Brei aus Amylum und Gummischleim, oder auch mit einem solchen Brei ausgestrichen worden ist, welcher entsteht, wenn stark geriebenem Amylum etwas kaltes Wasser hinzugefügt wird. Ist der Tiegel wieder trocken geworden, so wird derselbe $^2/_3$ bis $^3/_4$ angefüllt mit *krystallisirtem*, gereinigtem Weinstein, welcher mehrere Male mit kaltem, reinem Wasser abgewaschen und auf einem Seihetuche wieder getrocknet worden ist. Der bedeckte Tiegel wird nur so lange mässig roth geglühet, bis die Zersetzung der Weinsteinsäure vollendet ist. Nach dem Erkalten des Tiegels kann alsdann die lockere Kohle durch Umkehren des Tiegels leicht herausgeworfen und in einer Porcellanschale oder in einem blanken eisernen Kessel ausgelaugt werden, indem man etwa das 4fache Gewicht reinen Wassers darauf giesst und die Schale eine halbe Stunde lang einer gelinden Digestionswärme aussetzt. Zum vollständigen Ausziehen des kohlensauren Kalis muss man die rückständige Kohle mehrere Male mit heissem Wasser ausziehen. Diese letzteren, stark kalkhaltigen Auszüge behandelt man am besten für sich. Die filtrirten Flüssigkeiten kann man einige Tage in einer Porcellanschale stehen lassen, von dem etwa entstandenen Bodensatze abgiessen, den Rest durch weisses Papier filtriren und nun wie gewöhn-

lich abdampfen. Das hinterbleibende ganz weisse Salz wird in etwa der dreifachen Menge kalten Wassers wieder aufgelöst, die Flüssigkeit wieder einige Tage hingestellt, von dem entstandenen Bodensatz decantirt und aufs Neue zur Trockenheit abgedampft. Es scheint mir überflüssig, zum Abdampfen eine silberne Schale anstatt der von gutem Porcellan anzuwenden. Man erhält mit Beachtung der angegebenen Cautelen ein kohlensaures Kali, welches nur mit unbedeutenden Spuren von *Chlor*, *Kalk*, *Talkerde* und *Kieselerde* verunreinigt ist, so dass dieselben erst bei sorgfältigster Prüfung darin wahrgenommen werden können. Dieses Salz genügt daher nicht allein allen medicinischen und pharmaceutischen, sondern auch den bei weitem meisten analytischen Zwecken vollkommen, und hat, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, den Vorzug vor jedem andern, nach den übrigen bekannten Methoden dargestellten, kohlensauren Kali. Zugleich hat dasselbe auch den Vortheil der grössern Wohlfeilheit. Der Berechnung zufolge muss der reine Weinstein $36^1/_2$ pCt. kohlensaures Kali liefern. Bauersachs (a. a. O.) erhielt nur 29 pCt., und als er den Weinstein zwischen Holzkohlen glühete, selbst nur 23 pCt. Wir erhalten in der Regel 32 bis 36 pCt. Nimmt man nur 32 pCt. an und setzt man den Preis des krystallisirten Weinsteins zu $26^1/_3$ Rthlr. pr. 100 Pfund, so erfordert 1 Pfund dieses Sal Tartari eine baare Auslage von 25 Sgr. Der Fabrikpreis des sogenannten Kali carbonicum chemice purum, dem oben darein oft genug noch viel von chemischer Reinheit abgeht, pflegt aber 50 Sgr. zu seyn, so dass auch hieran wieder einmal der völlige Ungrund der immer allgemeiner und der pracktischen Pharmacie immer nachtheiliger werdenden Meinung ersichtlich wird, als könnten fast alle pharmaceutisch-chemischen Präparate nicht mit

verhältnissmässigem pecuniärem Vortheil auch in den Apotheken dargestellt werden.

Um jedoch jeden möglichen Zweifel an der Richtigkeit unserer Beobachtungen zu beseitigen, haben wir gewaschene Weinsteinkrystalle in einem Platintiegel verkohlt, und das erhaltene kohlensaure Kali, so wie die sich bildenden Rückstände, genau untersucht. Das beim ersten Abdampfen erhaltene Salz hinterliess beim Auflösen in kaltem Wasser einen merklichen flockigen Rückstand von kohlensaurem Kalk, ziemlich vieler kohlensaurer Talkerde und etwas Alaunerde. Das durch neues Abdampfen wieder gewonnene völlig weisse Salze gab: 1) mit etwas Oxalsäure erst nach längerem Stehen eine höchst unbedeutende Trübung; 2) mit einer kleinen Menge von reiner Phosphorsäure eine höchst geringe, später in wenige Flocken übergehende Trübung; 3) mit phosphorsaurem Ammoniak eine etwas deutliche Trübung; 4) mit Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd eine kaum wahrnehmbare Opalisirung; 5) mit Salzsäure angesäuert auf Zusatz von Chlorbaryum nicht die mindeste Trübung; 6) mit Essigsäure angesäuert auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd ebenfalls gar keine Trübung, woraus die Abwesenheit von Phosphorsäure, welche man in diesem Kalisalze hat annehmen wollen, genügend hervorgeht. Eine Prüfung auf Cyan zeigte die völlige Abwesenheit desselben; hingegen konnten noch geringe Spuren von Kieselerde in dem Salze nachgewiesen werden. Die in dem Platintiegel ausgelaugte und wohl ausgewaschene Weinsteinkohle brauste mit verdünnter Salpetersäure stark auf. In der Auflösung befand sich viel Kalk und ziemlich viel Talkerde. Die rückständige Kohle endlich hinterliess bei gänzlicher Verbrennung eine grauröthliche Asche, welche an concentrirte Salzsäure kleine

Mengen von Alaunerde und Eisenoxyd abgab, zum Theil aber als Kieselerde unaufgelöst blieb.

3. Kohlensaures Kali aus rohem Weinstein.

Es ist eine ebenso bekannte, wie leicht erklärliche Thatsache, dass die Calcination des rohen Weinsteines in einem Tiegel ein *cyanhaltiges* kohlensaures Kali liefert. Wenn Gmelin (Handbuch I. 2. 529) dieses von dem Weinstein überhaupt angiebt, so ist dabei nur der *rohe* Weinstein zu verstehen. Gleichwohl schreiben die meisten neueren Pharmacopöen, namentlich die Hessische, Preussische, Oesterreichische und Sächsische vor, *rohen* Weinstein in einem Tiegel oder in Papiertuten eingefüllt in einem offenen Feuer zu verkohlen. Bei Anwendung eines bedeckten Tiegels bekommt man aber, nach unserer täglichen Erfahrung, ein kohlensaures Kali, dessen Auflösung mit Eisenoxydulauflösung und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt, oftmals einen überaus voluminösen Niederschlag von Berlinerblau giebt. Bauersachs berechnet die Menge des erzeugten Cyankaliums in dem von ihm dargestellten kohlensauren Kali zu 2,6 pCt., und führt an, was schon an sich unbezweifelt ist, dass auch der Tartarus crudus albus ein cyanhaltiges Salz liefere. Derselbe will indessen gefunden haben, dass beim Brennen des rohen Weinsteins in Papiertuten zwischen glühenden Holzkohlen *kein* Cyan gebildet werde. Allein die Richtigkeit dieser Beobachtung für jeden Fall angenommen, kann doch dieses Verfahren wenig Sicherheit gegen Verunreinigungen gewähren, abgesehen von dem grossen Verluste an kohlensaurem Kali, welcher dabei statt findet und keineswegs durch den niedrigeren Preis des rohen Weinsteines aufgewogen wird. Die Verunrei-

nigung des Salzes mit Cyankalium ist jedenfalls nicht gleichgültig und muss das Salz auch für medicinische Zwecke verwerflich machen.

Ob das früher gebräuchliche sal Tartari fixum, wenigstens immer cyanhaltig war, würde durch einen Versuch zu entscheiden seyn. Denn die Pharmacopoea Wirtembergica vom Jahr 1754 schreibt vor, den rohen Weinstein in einem irdenen Tiegel bis zur Weisse zu calciniren, und das rückständige Salz durch zweimaliges Auflösen zu reinigen.

Einige der oben genannten neuern Pharmacopöen verlangen, dass das gewonnene kohlensaure Kali wieder aufgelöst werde, andere schreiben vor, die Lauge von dem verkohlten Weinstein bis zur Abscheidung des Kalks stehen zu lassen. Da ich indessen gefunden habe, dass die Lauge, selbst nach dreiwöchentlichem Stehen noch schwach kalkhaltig war, so scheint die vollständigere Entfernung des Kalks nur durch Abdampfen der Lauge und Wiederauflösen des Salzes erreichbar zu seyn. Die Asche, welche bei gänzlicher Verbrennung der ausgelaugten Weinsteinkohle hinterbleibt, ist ziemlich bedeutend, und weicht in ihrer Zusammensetzung von der aus gereinigtem Weinstein wenig ab.

4. Kohlensaures Kali, aus Weinstein mit Hülfe von Salpeter dargestellt (*Sal Tartari extemporaneum*).

Diese alte Methode hat man in neuerer Zeit wieder als zweckmässig vorgeschlagen; sie verdient aber, meiner Ansicht nach, wenig Empfehlung. In Mitscherlich's Lehrbuch B. II. Abth. 1. S. 25 finden wir vorgeschrieben, ein trockenes Gemenge aus zwei Theilen reinen Weinsteins und einem Theil reinen Salpeters auf einer eisernen Pfanne mit einem glühenden Drahte zu entzün-

Digitized by Google

den. Die Verpuffung ging aber bei unsern Versuchen so unvollkommen vor sich, dass, um die Zersetzung zu vervollständigen, die Pfanne bis fast zum Glühen erhitzt werden musste. Das aus dieser verpufften Masse ausgezogene kohlensaure Kali enthielt aber ziemlich viel *salpetrigsaures* Kali, welches darin mittelst concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol auf die Weise nachzuweisen war, welche in den Annalen der Pharmacie B. XVIII. S. 156. von mir ausführlicher angegeben worden ist. Indessen konnte die salpetrige Säure in dem kohlensauren Kali vollkommen zerstört werden, ohne dass sich zugleich Cyan gebildet hätte, wenn die in der eisernen Pfanne verpuffte Masse in einem hessischen Schmelztiegel so lange geglühet und zugleich mit einem Drahte umgestochen wurde, bis sie beinahe weiss gebrannt war. Durch dieses längere Calciniren war aber das Salz nicht allein mit Kieselerde und Kalk stark verunreinigt worden, sondern in demselben fand sich auch mehr Chlor, als ohne Anwendung des übrigens sehr reinen Salpeters würde der Fall gewesen seyn. Nach Berzelius (Lehrbuch IV. 105) soll man dasselbe Gemenge in kleinen Antheilen in einen erhitzten Eisentiegel werfen, um die gegenseitige Zersetzung der Salze vollkommen zu machen. Dumas (Handbuch der angewandten Chemie, übersetzt von Alex und Engelhardt, B. II. S. 309) bemerkt, dass eben auf diese Weise ein reines kohlensaures Kali zu gewinnen sey. Ebenso will Bauersachs durch langsames Eintragen des Gemenges in einen erhitzten Schmelztiegel und durch nachfolgendes Glühen der verpufften Masse ein kohlensaures Kali erhalten haben, welches nur eine Spur von Chlor, aber gar kein Cyan enthielt. Unsere Versuche konnten aber damit nicht in Uebereinstimmung gebracht werden. Denn als ein Gemenge aus 2 Theilen

gereinigten Weinsteins und 1 Th. Salpeters portionenweise in einen bedeckt gehaltenen glühenden Schmelztiegel eingetragen, die lockere kohlige Masse aus dem Tiegel herausgenommen und mit Wasser ausgelaugt wurde, fand sich in dem kohlensauren Kali neben den gewöhnlichen Verunreinigungen zwar keine salpetrige Säure, aber wohl eine ziemliche Menge von *Cyan*, welche bei Anwendung von rohem Weinstein noch vermehrt schien. Dieses Resultat stimmt mit der Angabe von Dulk (Commentar zur Preuss. Pharmacop. II. 477) überein und beweiset, dass auch beim Verpuffen des *gereinigten* Weinsteins Cyan erzeugt wird. Ob aber, wenn der Tiegel nicht bedeckt wird, dennoch Cyan gebildet wird, darüber haben wir keine Versuche angestellt, weil dieses Verfahren in Bezug auf die Wahl der Glühungsgefässe immer Schwierigkeiten in der Ausführung darbieten wird. In einem eisernen Mörser z. B. ein solches Gemenge mittelst einer glühenden Kohle anzuzünden und verpuffen zu lassen, geht gar nicht an, weil die kohlige Masse ein gelbliches, mit salpetriger Säure stark verunreinigtes kohlensaures Kali liefert.

5. **Kohlensaures Kali aus Salpeter mit Hülfe von Holzkohle dargestellt** *(Nitrum fixum).*

Nach der alten Vorschrift (vergl. Jungken, a. a. O. S. 951) soll Salpeter in einem Schmelztiegel bis zum Fliessen erhitzt und dann in dieselben gröblich gepulverte Holzkohle so lange eingetragen werden, bis keine Verpuffung mehr erfolgt, wo alsdann das Salz ausgegossen werden soll. Dieses Verfahren dürfte wohl eine vollständige Zersetzung der Salpetersäure herbeiführen; man sieht aber leicht, dass dasselbe zur Darstellung eines übrigens reinen kohlensauren Kali's gar nicht geeignet

ist. Um indessen zu sehen, ob nicht auch ein schwächeres Glühen ausreiche, wurde ein Gemenge von 102 Th. sehr reinen Salpeters und 36 Th. gepulverten Fichtenkohle successive in einen erhitzten hessischen Schmelztiegel eingetragen, und die Masse noch so lange geglühet, bis sie an den Rändern zusammensinterte. Die kohlige Masse erschien nach dem Erkalten porös, hing dem Tiegel nur wenig an, und gab auf dem gewöhnlichen Wege ein völlig weisses kohlensaures Kali. Dasselbe war aber stark verunreinigt mit Chlor und Kieselerde, enthielt Schwefelsäure, etwas Kalk und ausser einer geringen Menge von salpetriger Säure zugleich auch Cyan.

6. Kohlensaures Kali aus essigsaurem Kali.

Um ein vollkommen reines kohlensaures Kali zu erhalten, hat man vorgeschlagen, dem Weinstein essigsaures Kali zu substituiren. Das gewöhnliche, also mit gereinigter Pottasche bereitete essigsaure Kali soll im aufgelösten Zustande mit essigsaurem Baryt und mit essigsaurem Silberoxyd versetzt, der Niederschlag durch ein Filter abgesondert und die Auflösung wieder zur Trockenheit abgedampft werden. Das so gereinigte Salz soll nun portionenweise in einen glühenden eisernen oder silbernen Tiegel eingetragen und dann mit Wasser ausgelaugt werden (S. Dulk a. a. O.; Gruber, Grundriss der Chemie I. 296). Abgesehen von der Schwierigkeit und Kostspieligkeit dieser Methode, sobald grössere Mengen von kohlensaurem Kali darzustellen sind, kann man an der Reinheit des gewonnenen Salzes mit Recht zweifeln. Denn der aus dem überflüssigen essigsauren Baryt entstehende kohlensaure Baryt löst sich noch leichter als kohlensaurer Kalk in dem Alkalisalze auf, und ausserdem ist das gewöhnliche essigsaure Kali auch nicht frei von

Kieselerde und meistens auch nicht von Kalk. Ich habe dagegen essigsaures Kali, welches aus Bleizucker und gutem Sal Tartari dargestellt worden, in einem Platintiegel verkohlt, und die in dem Tiegel bereitete Lauge in einer Silberschale zur Trockenheit verdampft. Dieses Salz war vollkommen rein von Chlor und Schwefelsäure. Die Auflösung desselben gab mit Oxalsäure gar keine, mit reiner Phosphorsäure erst nach 24 Stunden eine kaum bemerkbare Trübung, und hinterliess nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure beim Abdampfen bis zur Trockne Chlorkalium, welches sich in angesäuertem Wasser bis auf eine *geringe Spur* von Kieselerde auflöslich erwies.

Wenn also ein hinlänglich grosser Platin- oder Silbertiegel zur Disposition steht, und das essigsaure Kali ein möglichst *reines* Salz ist, so wird man allerdings auf diesem Wege ein vorzügliches kohlensaures Kali darstellen können. Der häufige Gebrauch dieses Salzes lässt aber diese Methode eben so unpraktisch erscheinen, als die Bereitung des kohlensauren Kalis aus krystallisirtem einfach weinsteinsaurem Kali oder zweifach oxalsaurem Kali, welche beide Salze, da sie durch Krystallisation leicht zu reinigen sind, ein reines kohlensaures Kali geben müssen.

7. Kohlensaures Kali aus zweifach kohlensaurem Kali.

Durch Erhitzen des zweifach kohlensauren Kalis in einem Platintiegel, Auflösen des Salzes in Wasser, Absondern der unauflöslich gewordenen Kieselerde durch ein Filter und Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockne erhält man ein einfach kohlensaures Kali, welches vorzugsweise zu analytischem Behufe dient (S. Berzelius, Lehrbuch IV. 105). Da das Erhitzen des Salzes nicht

bis zum Glühen gesteigert zu werden braucht, indem das Salz unter Verknisterung sein Wasser und das zweite Atom Kohlensäure leicht verliert, so wird man auch einen Silber- oder Eisentiegel, oder einen hessischen Schmelztiegel benutzen können, welchen man zuvor mit Amylum ausgestrichen und bis zur Verkohlung des Amylums erhitzt hat. Die Leichtigkeit der Ausführung empfiehlt diese Methode ebenso sehr, als die ziemliche Wohlfeilheit des Productes. Da 100 Th. zweifach kohlensaures Kali 69 Th. trocknes einfach kohlensaures Kali liefern müssen, so wird nach dem Preise des erstern Salzes in unsern chemischen Fabriken 1 Pfund des letztern $1\,^1/_3$ Rthlr. baare Auslage erfordern.

Indessen, wenn man kein anderes als das aus gereinigter Pottasche dargestellte gewöhnliche zweifach kohlensaure Kali anwenden kann oder will, so ist das daraus bereitete einfach kohlensaure Kali nichts weniger als empfehlenswerth zu analytischem Gebrauch. Ich habe ein in einer Apotheke sorgfältig dargestelltes zweifach kohlensaures Kali in schönen, grossen, vollkommen trockenen Krystallen, so wie auch ein anderes in kleineren Krystallen aus einer vorzüglichen chemischen Fabrik in einem Platintiegel hinreichend stark erhitzt, und beim Auflösen des Rückstandes in Wasser nur einen geringen Bodensatz von Kieselerde erhalten. Als aber die filtrirte, völlig klare Auflösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt und in einem Platintiegel zur Trockne abgedampft wurde, so hinterblieb beim Wiederauflösen des Salzes in angesäuertem Wasser eine *verhältnissmässig grosse Menge Kieselerde* in bräunlichen Flocken, deren Färbung von beigemengter organischer Substanz in Folge der Einwirkung des kohlensauren Kalis auf das Filtrirpapier herrührte. Eine gleiche Menge von Kieselerde wurde beim

Abdampfen der Auflösung in einer Porcellanschale, nachdem zuvor überschüssige Salpetersäure hinzugefügt worden, abgeschieden, nur besass sie dann eine ganz weisse Farbe.

Rechnet man nun noch hinzu, dass in dem gewöhnlichen zweifach kohlensauren Kali eine sehr merkliche Menge von *Chlorkalium* vorkommt, wie es auch bei dem von mir gebrauchten Salze der Fall war, so wird man nicht anstehen, die ausgesprochene Meinung als völlig gerechtfertigt zu betrachten. Ungeachtet in unserem Salze nicht die allerkleinste Spur von Kalk, Talkerde und Phosphorsäure entdeckt werden konnte, wird man doch, wie ich glaube, der Ansicht beipflichten, dass die oben angegebene Methode, aus gereinigtem Weinstein das kohlensaure Kali darzustellen, den Vorzug vor allen übrigen Methoden verdient.

Aus diesen Mittheilungen ergeben sich auch die Gründe, aus welchen man in der analytischen, wie in der praktischen Chemie überhaupt, wo es nur angehen will, lieber das kohlensaure Natron, als das kohlensaure Kali anwendet. Man hat aber alle Ursache, auf die Reinheit des käuflichen kohlensauren Natrons Acht zu geben, da dasselbe jetzt auch mit kohlensaurem Eisenoxydul verunreinigt vorkommt.

Ueber einige sonderbare Modificationen der gewöhnlichen Wirkung der Salpetersäure auf Eisen;

von Dr. *Andrews.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Dass Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewicht Wismuth, Kupfer und andere Metalle mit grosser Heftigkeit auflöst, ist wohl bekannt; Herschel[1]) und Schönbein[2]) haben einen merkwürdigen Zustand des Eisens beobachtet, in welchem es in einer Säure unlöslich wird, welche gewöhnlich heftig darauf einwirkt. Der Gegenstand dieser Notiz ist, zu zeigen, dass auch andere Metalle ausser Eisen diesen Zustand anzunehmen fähig sind.[3])

Wenn eine kleine Quantität Wismuth in einen Ueberschuss von Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. gelegt, und dann mit einem Platinblech berührt wird, welches der Säure eine grosse Oberfläche darbietet, so hört die Auflösung des Metalls unmittelbar auf, es entwickelt sich von seiner Oberfläche kein Gas mehr, während zu gleicher Zeit dieselbe ein glänzend metallisches Ansehen erhält. Bringt man das Platin ausser Contact mit dem Wismuth, so wird die Oberfläche des letzteren mit einer schwarzen Kruste bedeckt, welche in wenigen Secunden aufgelöst ist, und das Metall wird nun in der Säure, welche es vorher schnell auflöste, kaum angegriffen. Es behält ruhig seinen metallischen Glanz und wird so schwach

---

[1]) Annal. d. Pharm. X., S. 250.

[2]) Annal. d. Pharm. XXI., S. 173; vgl. auch Bd. XXIII., S. 147.

[3]) Dazu gehörige Beobachtung von Woodhouse s. Gmelin's Hdb. d. th. Chem. I. S. 439.

angegriffen, dass ich ein Stück Wismuth, das kaum einen halben Gran wog, 2 Tage lang in Salpetersäure von obiger Stärke aufbewahrte, ohne dass es vollständig aufgelöst wurde. Zuletzt löste es sich indessen vollkommen auf.

Kupfer bietet Erscheinungen dar, welche dem Wismuth sehr nahe stehen. Die Berührung mit Platin verhindert seine Auflösung und beim Entfernen des Platins bedeckt sich seine Oberfläche mit einer Haut von schwarzem Oxyd, welche sehr langsam aufgelöst wird, indem dann das Kupfer mit seinem höchst metallischen Glanz gänzlich indifferent gegen die Wirkung der Säure zurückbleibt.

Die Auflösung des Zinnes in Salpetersäure wird durch Berührung mit einem Platinblech eingestellt und die des Zinks erreicht nicht ihren gewöhnlichen hohen Grad von Intensität.

Wenn Arsenik in reiner Salpetersäure gelinde erwärmt wird, so wird seine Auflösung durch Berührung mit Platin nicht merklich verhindert; wenn aber statt der reinen Salpetersäure eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Salpetersäure genommen wird, so wird die Auflösung des Arseniks durch Platinblech eingestellt. In dem ersten Falle behält das Platin sein metallisches Ansehen, in dem letzteren Falle wird es mit einer schwarzen Kruste bedeckt.

Beobachtungen über die Wirkung des Doppelt-Chlorquecksilbers auf Eiweiss;

von *J. G. Geoghegan*, Med. Dr. und Prof.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Die durch Einwirkung des Doppelt-Chlorquecksilbers auf Eiweiss erzeugte Verbindung hat die Aufmerksamkeit der Chemiker sowohl als auch der Toxicologen sehr in Anspruch genommen und noch gegenwärtig besteht die grösste Meinungsverschiedenheit über ihre Zusammensetzung. Orfila, welcher die Wirksamkeit des Eiweisses als Gegengift bei Vergiftungsfällen mit löslichen Quecksilberpräparaten entdeckte, hält sie für eine Verbindung von Eiweiss mit dem Chlorür oder Calomel; von Berzelius[1]) und Chantourelle[2]) wird sie als eine Verbindung von Eiweiss mit dem Chlorid (Sublimat) betrachtet und auch später von Lassaigne[3]). welcher, als Beweis für diese Ansicht, eine Anzahl von Umständen beifügte, welche nach meiner Meinung eben so leicht nach Rose's[4]) Annahme erklärt werden können, der sie für eine chemische Verbindung von Quecksilberoxyd mit Eiweiss hielt. Lassaigne scheint, wenn ich nach seinem Schweigen urtheilen darf, die Untersuchung von Rose über diesen Gegenstand nicht zu kennen; es sind in der That sehr viele Eigenschaften dieser Verbindung einige Zeit vor dem Erscheinen von Lassaigne's Abhandlung von

---

[1]) Lehrbuch d. Chemie V. Bd. II. Aufl.

[2]) Journ. génerale de Médecine. Oct. 1822.

[3]) Journ. de Chimie medic. Avr. et May 1837.

[4]) Poggendorff's Annalen. Bd. XXVIII. S. 135.

Rose genau beschrieben worden. Es möchte nicht unnütz seyn, die Hauptgründe kurz anzuführen, welche den ersteren Untersucher zu dem Schlusse leiteten, dass diese Substanz aus Quecksilberoxyd und Eiweiss besteht.

1) In der filtrirten Auflösung, wenn das Eiweiss durch einen *Ueberschuss* von Doppelt-Chlorquecksilber niedergeschlagen wurde, ist das Chlor in einem grösseren Verhältnisse, im Vergleich mit dem Quecksilber, zurückgeblieben, als im ätzenden Sublimat; diess zeigt, dass Chlor aus seiner Verbindung mit Quecksilber in Freiheit gesetzt wurde.

2) Die Auflösung der Verbindung in Essigsäure giebt keine bedeutenderen Spuren von Chlor, als von der Gegenwart einer in dem Eiweisse natürlich vorhandenen geringen Menge Chlornatrium resultirt.

3) Die mit kohlensaurem Natron oder Kali behandelte Verbindung bildet kein Chlornatrium oder Chlorkalium; diess sind die Versuche von Rose.

Während dem Laufe von einigen Forschungen, die mit dem eben behandelten Gegenstand zusammenhingen, bin ich einigen bemerkenswerthen, diese Meinung befestigenden, Punkten begegnet, welche ich in Kürze mittheilen will.

1) Die in Frage stehende Verbindung kann durch directe Vereinigung von Quecksilberoxyd und Eiweiss erzeugt werden; auf diese Art bereitet, ist ihre Farbe weniger weiss, als wenn sie durch Präcipitation mit Doppelt-Chlorquecksilber dargestellt wurde. Diess scheint von im Eiweiss vorhandenem freiem Natron herzurühren, wodurch ein Theil dieser Verbindung zersetzt und metallisches Quecksilber in Freiheit gesetzt wird (?). — Zerreibt man in einem Mörser Quecksilberoxyd und Eiweiss, welches durch mässig starken Alkohol niedergeschlagen

und mit destillirtem Wasser wohl gewaschen wurde, oder neutralisirte man das Alkali des Eiweisses mit Essigsäure, so ist die Farbe der Verbindung beinahe wie gewöhnlich. Die so synthetisch dargestellte Verbindung scheint, so weit als ich untersucht habe, alle Eigenschaften derjenigen zu haben, welche wir nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten. Bereitet man sie mit flüssigem Eiweiss und niedergeschlagenem Quecksilberoxyd, so müssen die Substanzen einige Zeit durcheinander geschüttelt werden; leichter erhält man sie durch Zerreiben des letzteren mit durch Alkohol niedergeschlagenem und gewaschenem Eiweiss.

2) Diese Verbindung entsteht in reichlichem Maasse durch Niederschlagen von Quecksilberoxydsalzen, wie salpetersaures und essigsaures Quecksilberoxyd, mit Eiweiss, wobei kein Chlor vorhanden seyn kann (angenommen, dass die Salze rein sind).

3) Eiweiss bildet mit Quecksilberoxydul eine Verbindung. Diese kann leicht erhalten werden, wenn man reines salpetersaures Quecksilberoxydul zu einer Auflösung von Eiweiss bringt; es entsteht ein zuerst weisslicher, dann unmittelbar eine schiefergraue Farbe annehmender Niederschlag. — Dieser ist theilweise löslich in Aetzkali, und giebt bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure Quecksilberchlorür (Calomel), und mit Essigsäure essigsaures Quecksilberoxydul. Diese Verbindung von Quecksilberoxydul und Eiweiss ist von Interesse, da sie wahrscheinlich unter gewissen Umständen bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf die Magenhäute gebildet wird. Wenigstens berechtigt zu einer solchen Vermuthung das Aussehen der Schleimhaut, die in mit dieser Substanz vergifteten Thieren eine, genau der eben beschriebenen Verbindung ähnliche, schiefergraue Farbe

Digitized by Google

besitzt. Wenn weitere Beobachtungen die Richtigkeit dieser Meinung beweisen sollten, so würde es ein Gegenstand der Forschung seyn, warum ätzender Sublimat, wenn er auf die Oberfläche des lebenden Magens wirkt, einen Ueberzug der Verbindung von Eiweiss mit Quecksilberoxydul bildet, während in andern Theilen der Schleimhaut des Mundes zum Beispiel, die gewöhnliche Verbindung mit Quecksilberoxyd erzeugt wird.[1]) Es kann diess das Resultat von irgend einer anderweitigen durch den Magensaft bewirkten Veränderung seyn.

Der Irrthum von Orfila, dass er diese Verbindung als aus Calomel und Eiweiss bestehend betrachtet, scheint mir herzurühren: 1) dass er dem Waschen des Präcipitats keine hinlängliche Aufmerksamkeit schenkte, welches eine mühsame und langweilige Operation ist, da er mit grosser Hartnäckigkeit einen Antheil der Auflösung, in welchem er sich bildete, mechanisch zurückhält. 2) Dass er die Schwärzung des Präcipitats als Beweis für die Gegenwart von Calomel annahm, welche Farbenveränderung indess nicht von der Bildung von Quecksilberoxydul, sondern von der von Quecksilbersulphid herrührt.

Ich habe indessen erfahren, dass dieser ausgezeichnete Toxicologe seine Ansicht über diesen Gegenstand geändert hat, es gelang mir aber bis jetzt nicht, die Abhandlung zu erhalten, in welcher diese Ankündigung gemacht ist.

Es scheint sich demnach die Schale der Gewissheit entschieden zu Gunsten des Schlusses zu neigen, dass

---

[1]) In einem Vergiftungs-Falle mit Sublimat, von welchem ich im letzten Sommer Zeuge war, war das Innere des Mundes von glänzend weisser Farbe.

die bei Wirkung des Sublimats auf Eiweiss gebildete Verbindung aus dem letzteren verbunden mit Quecksilberoxyd besteht. — Die chemischen Veränderungen sind so völlig denen analog, welche bei der Einwirkung des Eiweisses auf andere Metallsalze vor sich gehen.

Ueber die Wirkung des Chlors auf die Sauerstoffsäure-Aether und auf Schwefeläther;

von *Malaguti.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Trockenes Chlor, das vor directem Sonnenlicht geschützt auf mehrere Sauerstoffsäure-Aether wirkt, greift beständig und auf gleichförmige Weise den Schwefeläther an, welcher dieser Art von Salzen zur Basis dient.

Wenn man die Säure des zusammengesetzten Aethers durch $\overline{x}$ ausdrückt, so wird man nach der Einwirkung des Chlors immer haben: $\overline{x}, C_4\ H_6\ Cl_4\ O$: nämlich 4 At. Wasserstoff in der Base ersetzt durch 4 Atome Chlor. Die Wirkung des Kalis auf die chlorwasserstoffsauren Aetherverbindungen ist ebenso constant und gleichförmig; man hat als Resultat immer Chlorkalium, essigsaures Kali, ein organisches Salz mit Kali als Basis, dessen Säure dieselbe ist, die sich in der Aetherverbindung findet. Folgende Gleichung giebt von dieser Einwirkung Rechenschaft:

$$4KO + \overline{x}, C_4\ H_6\ Cl_4\ O = \overline{x}, KO + C_4\ H_6\ O_3, KO + 2\,Cl_2\,K.$$

Allein wenn auch die Wirkung des Chlors constant und gleichförmig ist, so sind doch die sie begleitenden Erscheinungen nicht immer dieselben.

Beispiel. Kamphorsäureäther und Oenanthsäureäther entwickeln während der Wirkung des Chlors nur Salzsäure. Essigsäureäther und Ameisensäureäther entwickeln, während der Einwirkung des Chlors, Salzsäure, Essigsäure oder Ameisensäure, und Chlorwasserstoffäther. Man versinnlicht sich diese letztere Weise der Erscheinungen durch folgende Gleichung:

$$8\,Cl + 2\,(\overline{x},\ C_4\ H_{10}\ O) = 1\,(\overline{x}, C_4\,H_6\,Cl_4\,O) + Cl_2\,H_2 + 1\,(\overline{x},\ H_2\ O) + C_4\ H_{10}\ Cl_2.$$

Es ereignet sich oft, dass die Säure des zusammengesetzten Aethers von dem Chlor angegriffen wird und ihrerseits Substitutionserscheinungen darbietet: allein die Wirkung des Chlors auf den Schwefeläther, der ihm zur Basis dient, wird nicht modificirt und bleibt unabhängig.

Beispiel. Oenanthsäureäther hat nach der Einwirkung des Chlors die Formel $C_{14}\ H_{22}\ Cl_4\ O_2$, $C_4\ H_6\ Cl_4\ O$: und durch Kali zersetzt er sich in chloroenanthsaures Kali, essigsaures Kali und Chlorkalium.

Schwefeläther unter denselben Umständen, wie die zusammengesetzten Sauerstoffsäureäther, der Wirkung des Chlors unterworfen, liefert ausser zahlreichen Producten, welche vorausgesehen werden können, eine Flüssigkeit, deren Elementarzusammensetzung zu der Formel $C_4\ H_6\ Cl_4\ O$ führt. Diese Flüssigkeit verwandelt sich durch Wirkung des Kalis in Chlorkalium und in essigsaures Kali. Die zusammengesetzten Aether, welche ich der Einwirkung des Chlors unterworfen habe, sind folgende fünf: Kamphorsäure-, Oenanthsäure-, Essigsäure-, Ameisensäure- und Benzoesäure-Aether.

Da nun die Erfahrung gezeigt hat, dass zwischen der Wirkung des Chlors auf die dem Versuch unterworfenen, zusammengesetzten Sauerstoffsäure-Aether und der auf den Schwefeläther Gleichförmigkeit herrscht, so kann man als sehr wahrscheinlich annehmen, dass wenn Chlor auf einen zusammengesetzten Sauerstoffsäure-Aether wirkt, diese Wirkung immer den in obiger Formel gegebenen Ausdruck haben wird.

Die Ausnahme, welche der mit Chlor behandelte Brenzschleim-Aether zeigt, ist wahrscheinlich nur scheinbar: denn wenn man anstatt die Wirkung des Chlors auf diesen zusammengesetzten Aether aufzuheben, wenn die Temperatur der Masse normal geworden ist, im Gegentheil das Chlor fortwirken lässt, indem man Sorge trägt, die Temperatur nach und nach zu erhöhen, so wird man eine Entwickelung von Salzsäure wahrnehmen, welche man während der ersten Zeit der Chlorbehandlung nicht bemerkt hatte. Die Erfahrung wird wahrscheinlich beweisen, dass der vollkommen mit Chlor gesättigte Brenzschleim-Aether neben den Chloroenanthsäure-Aether placirt werden muss und dass seine Formel $C_{10}\ H_6\ Cl_8\ O_5$, $C_4\ H_6\ Cl_4\ O$ ist.

Es bleibt zuerst zu untersuchen, ob die andern zusammengesetzten Sauerstoffsäure-Aether, worauf das Chlor zu wirken scheint, wirklich in diese Allgemeinheit eingehen: dann würde es sehr interessant seyn, durch die Erfahrung zu zeigen, ob das Chlor auf eine constante und gleichförmige Weise auf den Methylenäther und seine Verbindungen wirkt, und ob, anstatt einer Substanz, die sich durch Wirkung des Kalis in Essigsäure u. s. w. umwandelt, eine Substanz entsteht, die sich durch Kali in Ameisensäure u. s. w. umwandelt.

Ich werde die Untersuchung zu diesem Zwecke vornehmen, und in Erwartung des Resultates, welches ich der Akademie mitzutheilen die Ehre haben werde, bitte ich von der Hauptthatsache, die mir als Ausgangspunct gedient hat, Einsicht zu nehmen.

Notiz über Darstellung der Mekonsäure; von Dr. *Gregory*, Professor der Chemie in Glasgow.

---

1) Zu einem Theil mekonsauren Kalkes, der in 20 Th. kochenden Wassers vertheilt ist, setze man 3 Th. käufliche Salzsäure. Man kocht die Flüssigkeit nicht, schüttelt sie aber gut um und erwärmt sie (unterhalb dem Kochpunkte), wenn es nöthig ist, bis alles Pulver aufgelöst ist. Beim Erkalten setzt sich eine bedeutende Quantität von doppelt mekonsaurem Kalk ab.

2) Diesen bringt man auf Leinwand, lässt abtropfen, wascht die Krystalle mit ein wenig kaltem Wasser ab, und presst sie aus. Man vertheilt sie dann in derselben Menge kochenden Wassers wie vorher, fügt dieselbe Menge Säure hinzu, indem man das Kochen der Auflösung vermeidet. Nachdem alles aufgelöst ist, setzt sich beim Erkalten Mekonsäure ab, die ganz oder beinahe frei von Kalk ist. Weder diese Mutterlauge noch die erste liefert noch Mekonsäure, da das grosse Verhältniss von Salzsäure ein sehr vollständiges Auskrystallisiren be-

wirkt. Die Krystalle werden gesammelt, gewaschen und gepresst, wie vorher.

3) Die gefärbten Krystalle von 2) löst man in $^4/_5$ der zuerst angewendeten Wassermenge, lässt es durch Leinwand laufen, um alle Unreinigkeiten zu entfernen, (wenn keine frühere Filtration der heissen Auflösung möglich war) und setzt zu der klaren Flüssigkeit $^2/_3$ der ursprünglich angewandten Säuremenge. Diese entfernt nicht allein die letzten Spuren von Kalk, sondern bewirkt auch, dass das Wasser nach dem Erkalten sehr wenig Mekonsäure in Auflösung behält. Die gebildeten Krystalle sind ganz frei von Kalk. Wenn das mekonsaure Salz gut und frei von schwefelsaurem Salz ist und das Verfahren genau beobachtet wurde, so wird ihr Gewicht zum mindesten $^3/_4$ von dem des mekonsauren Kalks betragen. Sie werden auf Leinwand gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

4) Obschon frei von Kalk, so halten diese Krystalle doch hartnäckig die färbende Materie zurück. Sie werden in einer weiten Flasche in kaltem Wasser vertheilt und nach und nach mit Kali neutralisirt. Dieses setzt den Farbstoff in Freiheit, und wenn die Neutralisation vollkommen ist, so erscheint eine grünlich gelbe Farbe. Die Quantität des Wassers muss so viel betragen, dass das mekonsaure Kali gerade aufgelöst wird, wenn man eine Viertelstunde lang auf 100° erhitzt. Diess bewirkt man, indem man zuerst zu wenig Wasser nimmt und nachdem man auf 100° erhitzt hat, in dem Maasse mehr zusetzt, bis alles aufgelöst ist. Beim Erkalten bildet das Ganze eine Masse, welche gut ausgepresst wird. Die Mutterlauge kann zur Darstellung von unreiner Metamekonsäure verwendet werden, indem man sie mit einem Ueberschuss von Salzsäure kocht.

5) Die gepresste Masse von mekonsaurem Kali ist noch nicht ganz weiss. Sie wird wieder aufgelöst in der kleinst möglichen Menge Wasser bei 100° und nach der Krystallisation wieder gepresst. Sie wird nun wahrscheinlich ganz weiss seyn; wenn nicht, so muss das Verfahren noch einmal wiederholt werden. Diese Mutterlauge kann wie die vorhergehende verwendet werden.

6) Das reine mekonsaure Kali wird in 16 bis 20 Th. heissen Wassers gelöst, und 2 bis 3 Th. Salzsäure zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt doppeltmekonsaures Kali, das wie bei 1. u. 2. gesammelt wird.

7) Das doppeltmekonsaure Kali wird wieder in 16 Th. heissen Wassers aufgelöst und mit 2 oder 3 Th. Salzsäure behandelt. Diessmal setzt sich beim Erkalten Mekonsäure ab.

8) Um sie ganz rein zu haben, muss sie, nachdem sie mit kaltem Wasser gewaschen wurde, in der geringst möglichen Menge von heissem Wasser aufgelöst werden. Wenn keine Säure zugesetzt wird, so sind die Krystalle schöner, allein es bleibt mehr in der Mutterlauge. Bei Säurezusatz hält die Mutterlauge kaum etwas zurück. Papier ist durchaus zu vermeiden.

Verbesserung bei der Bereitung des Amygdalins.

Nach dem Resultate eines Versuchs zu schliessen, scheint die Bereitung des Amygdalins dadurch sehr erleichtert, und die Ausbeute vermehrt werden zu können,

Digitized by Google

dass man den mit demselben aus den Mandeln ausgezogenen Zucker durch Gährung zerstört. Man kocht die gepresste Bittermandelmasse mit Alkohol aus, destillirt von den Auflösungen den Alkohol ganz ab, mit der Vorsicht, dass die zurückbleibende syrupartige Masse zuletzt nicht zu heiss werde, verdünnt dieselbe mit Wasser, mischt gute Hefe hinzu und stellt das Gefäss an einen warmen Ort. Nachdem die ziemlich lebhafte Gährung aufgehört hat, filtrirt man die Flüssigkeit, verdunstet sie zur Syrupconsistenz und mischt Alkohol hinzu. Dadurch wird das Amygdalin als ein weisses, fein krystallinisches Pulver so gut wie vollständig niedergeschlagen. Man presst es aus und reinigt es von mitgefälltem Gummi durch Auflösen in siedendem Alkohol. Vielleicht gelangt man noch kürzer zum Zweck, wenn man die nach dem Abdampfen der gegohrenen Flüssigkeit erhaltene syrupartige Masse unmittelbar mit Alkohol auskocht und diese Auflösung siedendheiss von dem Unlöslichen abfiltrirt.

L. u. W.

Bemerkungen über die Darstellung eines reinen und krystallisirten essigsauren Morphins von F. X. Kukla, chemischen Producten-fabrikanten in Wien;

von *E. Merck.*

Herr Kukla giebt in Baumgartner's Zeitschrift für Phys. etc. B. IV. p. 182 folgende Vorschrift zur Bereitung eines von allen Beimischungen freien essigsauren

Morphins: Sehr weisses krystallisirtes Morphin wird fein zerrieben mit Essigsäure von 1,067 spec. Gew. zu steifem Brei angerührt und auf einer flachen Schale in warmer Luft getrocknet, dann zerrieben und im Falle einer unvollständigen Saturation bei überschüssigem Morphin mit wenig Essigsäure dieses Verfahren nochmals wiederholt, wodurch ein blendend weisses Pulver erzielt werden soll. Er schlägt ferner vor, zur schnellen Bereitung eines sehr reinen und sogar krystallisirten essigsauren Morphins, reines, weiss krystallisirtes, fein zerriebenes Morphin mit seiner 5—6fachen Menge Alkohol von 0,840 spec. Gew. in einem Glaskolben zum Sieden zu erhitzen, so lange conc. Essigsäure von 1,039 spec. Gew. nach und nach zuzusetzen, bis bei öfterem Umschwenken des Kolbens alles aufgelöst ist und die Flüssigkeit vollkommen neutral reagirt; doch soll ein kleiner Ueberschuss von Säure nichts schaden. Nachdem man die erkaltete Flüssigkeit filtrirt hat, vermischt man dieselbe mit dem 6fachen Volumen Schwefeläther, wobei sich sogleich das essigsaure Morphin als blendend weisses Pulver ausscheiden soll. Um es in ansehnlichen Krystallen zu erhalten, soll die geistige Lösung vorsichtig in einem Cylinderglas mit dem Aether übergossen werden, so dass letzterer als abgesonderte Schicht über der geistigen Lösung zu stehen kommt, wo dann nach Verlauf einiger Tage das essigsaure Morphin sich in weissen, fast durchsichtigen langen Säulen ausscheiden soll.

Nach beiden Vorschriften erhält man jedoch kein reines essigsaures Salz, sondern ein Gemenge von essigsaurem und reinem Morphin, welches letztere um so mehr vorherrscht, je nachdem die Austrocknung längere oder kürzere Zeit stattgefunden, oder man eine grössere oder geringere Menge Aether angewandt hatte. Bei der

Anwendung von concentrirter Essigsäure tritt noch der Uebelstand ein, dass, wenn man ein narkotinhaltiges Morphin anwendet, ersteres dabei bleibt und das Salz verunreinigt. Ich habe neutrales essigsaures Morphin, in Weingeist gelöst, mit Aether übergossen und längere Zeit in einem verschlossenen Cylinderglas stehen lassen. Der Aether reagirte nach einiger Zeit stark sauer und der Niederschlag so wie die an den Wänden befindlichen Krystalle waren reines Morphin. — Herr Kukla sagt selbst, dass sein essigsaures Morphin mit Zusatz von etwas Essigsäure sich vollkommen in Wasser löse; ein gut bereitetes Salz bedarf dieses Zusatzes nicht, indem es sich vollkommen und leicht in Wasser lösen muss, wegen welcher Eigenschaft dasselbe von den Aerzten grade allen übrigen Morphinpräparaten vorgezogen wird.

Man bereitet sich ein solches reines, leicht lösliches essigsaures Morphin, wenn man reines Morphin mit Wasser anrührt und langsam und vorsichtig verdünnte Essigsäure zusetzt, bis man bemerkt, dass dieselbe nach längerer Berührung nichts mehr löst. Die filtrirte, völlig narkotinfreie Lauge verdunstet man in flachen Gefässen in einer Temperatur von 30—40° R. und man wird ein weisses, in Wasser lösliches Salz in seidenartig glänzenden, blumenkohlartig zusammengehäuften feinen Krystallen erhalten. Der Hauptpunkt besteht darin, die Verdunstung in dieser niederen Temperatur möglichst durch Luftzug oder andere Mittel zu beschleunigen, indem bei zu langsamer Verdunstung das Salz sich zersetzt.

Bereitungsmethode von Kali-Bicarbonat; von Prof. *Wöhler.*

(Briefliche Mittheilung.)

Bekanntlich nimmt das kohlensaure Kali, sowohl in trockner als in aufgelöster Form, bei der Umwandlung in Bicarbonat das zweite Atom Kohlensäure nur sehr langsam auf. Ich habe gefunden, dass durch Vermittlung der Porosität von eingemengter Kohle die Bildung dieses Salzes ausserordentlich leicht stattfindet. Man verfährt auf folgende Weise: Man verkohlt rohen Weinstein in einem bedeckten Tiegel, befeuchtet die kohlige Masse schwach mit Wasser, füllt sie in ein geeignetes Gefäss und leitet Kohlensäuregas hinein. Die Absorption derselben geschieht mit solcher Heftigkeit, dass sich die Masse ganz stark erhitzt[1]), daher man auch das Gefäss, um die Wiederzersetzung des gebildeten Bicarbonats zu verhüten, mit kaltem Wasser zu umgeben hat. An der Temperaturabnahme erkennt man, wann die Sättigung beendigt ist. Man laugt dann die Masse mit der geringsten nöthigen Menge Wasser von + 30° bis 40° aus. Beim Erkalten der abfiltrirten Auflösung schiesst der grösste Theil des Bicarbonats in schönen Krystallen an.

[1]) Vgl. Ann. d. Pharm. Bd. 19, S. 16.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Botanik und Pharmacognosie.

Ueber Herba Schoenanthi;
von Prof. *Nees v. Esenbeck.*

Bei der Bearbeitung der pharmaceutischen Botanik, welche für die zweite Auflage des Geiger'schen Handbuchs bestimmt ist, habe ich wieder recht oft Gelegenheit zu bemerken, wie schwierig es ist, auch bei den besten Hülfsmitteln den Ursprung so mancher exotischer Arzneistoffe mit Sicherheit zu bestimmen und wie Vieles hier überhaupt noch zu berichtigen ist. So kam ich bei der Familie der Gramineen auch auf das alte *Herba Schoenanthi* und wollte versuchen, ob es möglich sey, die Mutterpflanze desselben zu ermitteln. Ich wandte mich an mehrere meiner verehrten botanischen Freunde, um dieses Kraut zu erhalten. Herr Prof. de Vriese sandte gütigst Proben von mehreren Droguisten aus Amsterdam. Durch Herrn Prof. Goeppert kam ich in den Besitz einer andern Sorte, die nur aus den Spitzen der Halme mit den Blättern bestand, und endlich gelang es meinen Freunden Sehlmeyer und Wurringen in Cöln, unter dem Vorrath eines dortigen Materialisten auch Bruchstücke einer Blüthenrispe zu finden, so dass ich zur Bestimmung des Grases schreiten konnte. Es kam mir hiebei die Vergleichung lebender Exemplare von Andropogon citratus in dem botanischen Garten und die getrockneten Exemplare von *Andropogon Schoenanthus*, welche mein Bruder als solchen früher beschrieben hatte, sehr zu Statten und ich gelangte zur Ueberzeugung, dass das

officinelle Gras von keiner der als Andr. Schoenanthus beschriebenen Arten abstamme, dass dagegen das von Rumph in dem Herb. Amboinense beschriebene und wiewohl unvollständig abgebildete Schoenanthum amboinicum mit dem früher als Arzneistoff geschätzten Gras ganz übereinstimme. Da nun Linné (Mat. med. p. 219) das Bild von Rumph bei seinem Herba Schoenanthi citirt, so konnte ich auch meine Pflanze als das rechte Andropogon Schoenanthus Lin. erkennen, welches ich hier beschreiben will.

Andropogon (Cymbopogon) Schoenanthus Linn. (nec auct.)
(Rumph Herb. Amb. tab. 72.)

Dieses aromatische Gras wächst auf den Moluccischen und andern ostindischen Inseln. Die fasrige Wurzel ist vielköpfig (multiceps), d. h. sie bildet oberhalb der Erde einen kurzen, gegliederten, ausdauernden, glatten Mittelstock, aus dem zahlreiche Büschel von Halmen und Wurzelblättern aufsteigen, welche grosse dichte Rasen bilden. Die einzelnen Büschel sind etwas zusammengedrückt und bestehen aus den zweizeiligen, anliegenden, glatten, auch rückwärts kaum merklich rauhen Blattscheiden, ausserdem kommen auch aus diesem Mittelstock dünne Wurzelfasern hervor, welche einen fadenförmigen, sehr zähen Holzkern unter einer sehr lockern leicht sich lösenden, schwammigen Rinde enthalten. Die Halme der vorliegenden Exemplare sind am Grund von der Dicke eines gewöhnlichen Strohhalms, aber erfüllt (nicht hohl), ganz glatt, die Knoten sind an dem Mittelstock behaart, am Halm kahl, über die Länge der Halme lässt sich nichts bestimmen. Wir besitzen nur die Basis und die Spitze der Halme, welche alle in drei oder vier Blätter endigen. Es ist diess der

Digitized by

Zustand des Grases, von dem **Rumph** spricht, indem er sagt, dass es fast nie mit Blüthen gefunden worden. Die Blätter sind sehr lang und schmal, vollkommen rinnenförmig (carinata), *wie die eines Riedgrases*, eine halbe Linie breit, blau-grün, an den Kanten rückwärts etwa scharf; mit der Lupe bemerkt man auf dem Rücken erhabene Rippen und vertiefte Linien und einen sehr kurzen, weichhaarigen Ueberzug. Das Blatthäutchen (ligula) ist besonders an den obern Blättern lang hervorstehend und in feine Borsten getheilt. Die Rispe wird ungefähr eine Hand lang, ist zusammengezogen (coarctata) und einseitig. Die kurzen Aeste dieser Rispe kommen zu 2 und mehreren aus dem Winkel verkürzter Blattscheiden hervor, welche diesen Aesten an Länge gleich kommen, oder sie auch übertreffen, wie dieser Blüthenstand bei allen Arten der Gattung Andropogon, welche zur Untergattung Cymbopogon gehören, vorkommen. Jeder dieser dünnen, glatten, einen halben bis ganzen Zoll langen Aeste trägt an seiner Spitze zwei sitzende Aehren (spicae), welche 6—8 Linien lang sind und aus zahlreichen zu zwei beisammen stehenden Blüthenährchen bestehen. Die gegliederte Spindel (rachis) der Aehre und das Stielchen des männlichen Aehrchens sind mit aufrechten, zarten, weissen Haaren besetzt, welche fast die Länge des gestielten Aehrchens erreichen. Beide Aehrchen sind fast von gleicher Grösse und linienförmig. Die Klappen des sitzenden Aehrchens sind grannenlos, sehr fein, weichhaarig, die untere ist stumpfnervig, an der Spitze gespalten und auf dem Rücken vertieft, die obere ist stumpf, gekielt. Dieses Aehrchen besteht aus einem einspelzigen geschlechtslosen Blüthchen, dessen Spelze häutig, ohne Nerven und von der Länge der Klappen ist. Die untere Spelze des Zwitterblüthchens ist sehr zart, schmal, tief

gespalten und gewimpert; aus dieser Spalte kommt eine gegliederte Granne hervor, die eine Länge von 6 Linien erreicht; sie ist an der gewundenen Basis braun, an der Spitze gelblich, noch einmal so lang als die Klappen, die obere Spelze fehlt. Drei Staubgefässe sind wie bei allen Gräsern gebildet. Ein glatter Fruchtknoten trägt zwei lange Griffeln mit purpurfarbigen, fedrigen Narben. Die Deckschuppen (Lodiculae) sind abgestutzt. In dem gestielten Aehrchen ist ein einspelziges Blüthchen mit drei Staubgefässen und den Deckschuppen ohne Pistille.

Das im Handel befindliche Gras besteht gewöhnlich aus dem oben beschriebenen Rasen mit der Basis der Halme, der Blattscheiden und Wurzelfasern. Einmal sahen wir die oben erwähnte Spitze der Halme mit den Blättern in einem Fuss langen und ungefähr zwei Zoll dicken Fascikel gebunden. Ausserdem kam es uns einmal in ganz kleinen, kurzen Bündelchen aus den Halmen gebildet vor. Die beste Sorte dieses Arzneistoffes ist gewiss *die erstere* von diesen hier beschriebenen. Sie entwickelt schon im gewöhnlichen Zustand weit stärker aber bei dem Zerreiben einen ganz eigenthümlichen, flüchtigen, aromatischen Geruch, der einem Gemisch aus Pfeffermünz- und Terpenthingeruch einigermassen ähnlich ist; so ist auch der Geschmack ziemlich stark aromatisch, etwas scharf und bitterlich. Bei dem Zerreiben geben *die Blätter* dasselbe Aroma zu erkennen; vorher zeigt sich nur der Heugeruch, von dem Rumph spricht. Nach Rumph soll der Geruch des frischen Grases einem Gemisch aus Rasen und frischem Heugeruch ähnlich seyn, und es ist sehr wohl möglich, dass durch die lange Zeit, die dieser jetzt nicht mehr gebräuchliche Artikel ohne Zweifel in den Magazinen der Droguisten zubrachte, eine Veränderung des Geruchs erfolgen musste, da sich wohl ein

Theil des ätherischen Oels in eine harzige Substanz zersetzte. Eine chemische Prüfung zeigte, dass dieses Gras ein Weichharz von bitterem und etwas scharfem Geschmack und ein ätherisches Oel enthält. Der Extractivstoff war ohne Geschmack. Ob in früheren Zeiten wirklich ein ähnliches aromatisches Gras aus *Arabien* zu uns kam, welches einen starken Rasengeruch verbreitet haben soll, wagen wir nicht zu entscheiden. Forskal erwähnt in seiner Flora von Arabien keines wohlriechenden Grases. Wir müssen diesen Punkt den reisenden Botanikern in jenen Gegenden zur Entscheidung überlassen. Was Monchon (Hist. pl.) als die arabische Pflanze beschreibt, scheint allerdings von unserm Andr. Schoenanthus verschieden. Uebrigens hören wir, dass Herr Staatsrath Trinius in dem Herbarium des Herrn Prof. Ehrenberg ein dem unsrigen ganz ähnliches Andropogon sah, was auf eine Identität der arabischen und der indischen Pflanze schliessen lässt.

Eine sehr verwandte Pflanze ist Andropogon citratus Dec. (Andr. Schoenanthus Link et pl. auct.), ein Gras, welches auf dem festen Lande von Ostindien einheimisch ist und sich in unsern botanischen Gärten befindet. Es hat viel breitere, flache, stark blaugrüne und oben und am Rand rückwärts sehr rauhe Blätter, welche frisch einen entschiedenen *Citronengeruch* besitzen, der nach dem Trocknen in den der *Melisse* übergeht. Die Rispe ist der des vorhergehenden Grases ähnlich; die Rachis der Aehrchen ist mit viel kürzern Haaren besetzt. Nach Flemming (Asiat. Research. XI.) ist dieses Gras, welches er Andr. Schoenanthus nennt, bei den Aerzten der Hindus als ein sudorificum und diureticum geschätzt und die Europäer in Indien nennen es Citronengras und bedienen sich des Aufgusses desselben

als Thee. Wir finden auch den Geschmack dieses Grases dem der Melisse sehr ähnlich. Nach Bennet bereitet man in Manilla ein sehr wohlriechendes ätherisches Oel aus diesem Gras, auch wird das Decoct desselben gegen rheumatische Uebel angewendet. Das Oel, welches wir unter dem Namen Oleum Schoenanthi durch die Güte des Herrn Prof. de Vriese aus Amsterdam erhielten, stellt eine durch Alter ganz dickflüssig gewordene braunrothe Substanz dar, die einen starken und angenehmen Geruch verbreitet, den wir aber nur sehr entfernt mit dem eines Gemisches aus Citronen- und Rosenöl vergleichen können. Ob es aus Andropogon citratus oder aus A. Schoenanthus bereitet ist, lässt sich nicht mit Gewissheit entscheiden. Mit diesem Citronengras ist eine andere Art der Gattung Andropogon sehr nahe verwandt, welche mein Bruder früher als Andr. Schoenanthus beschrieben und die wir jetzt lieber *Andr. Thunbergii* nennen möchten, weil wir Exemplare vom Vorgebirge der guten Hoffnung besitzen. Es unterscheidet sich dieses Gras durch die auf der obern Seite und am Rand kaum merklich rauhen Blätter, so wie durch die längere Rispe, welche aus ziemlich nahestehenden gleichsam büschelförmigen Aestchen zusammengesetzt ist. Auch sind die Aehren (spicae) kürzer und die Klappen (glumae) mehr gefärbt. Die Blätter dieser Pflanze sind fast geruchlos; an der Wurzel finden wir aber einen etwas unangenehmen, dem der Radix Vincetoxici ähnlichen Geruch.

Andropogon Iwarancusa Blane ist eine ebenfalls sehr ähnliche Art dieser Gattung aus dem nördlichen Ostindien. Sie unterscheidet sich nach der von Blane gegebenen Abbildung (Phil. Transact. 80 tab. 16) durch den Mangel der Granne, so dass wir desshalb den Andropogon Schoenanthus Roxb. (Pl. Ind. I. p. 278) für dieselbe

Pflanze zu halten geneigt sind. Die Wurzel dieses Grases soll nach Blane sehr aromatisch seyn. Wahrscheinlich ist sie auch als Arzneimittel in Indien im Gebrauch. Was wir aber unter dem Namen Radix Iwarancusae erhalten, gehört der folgenden Gattung (Anatherum) an. (Vgl. N. v. E. Allg. Gartenzeit, 1835. Linnaea VII.)

Andropogon nardus L., ein rohrartiges, grosses Gras mit vielfach zusammengesetzter, proliferirender Rispe aus Zeylon, welches den Botanikern noch wenig bekannt ist, soll den Geruch unseres *Kalmus* besitzen und früher auch bei uns als Arzneimittel vorgekommen seyn. Was wir gegenwärtig Spica nardi s. Spica indica nennen, gehört der Familie der Valerianeae an, da es der Mittelstock von Nardostachys Jatamansi Dec. ist.

Ueber die verschiedenen Sorten des Opiums; von Dr. *Th. W. C. Martius*, Apotheker in Erlangen.

Unter dieser Aufschrift befindet sich in dem Repertorium für die Pharmacie von Buchner B. XI. S. 1 eine Abhandlung abgedruckt, welche ihre Veranlassung fand in dem Aufsatz: „Ueber die verschiedenen, gegenwärtig im Handel befindlichen Opiumsorten und deren Gehalt an organischen Basen, von E. Merck“ (diese Annalen B. XVIII. S. 79). Wir lassen, in der Ueberzeugung, dass unsere Kenntniss eines so wichtigen Arzneimittels, wie das Opium ist, nicht genug erweitert werden kann, den ganzen Aufsatz hier wörtlich folgen und

erlauben uns, am Schlusse desselben nur einige berichtigende Bemerkungen des Herrn Merck beizufügen.

D. R.

„Mein verehrter Freund, Hr. Apotheker Merck in Darmstadt, hat im XVIII. Bd. S. 79 der Annalen der Pharmacie seine Beobachtungen und Ansichten über die verschiedenen Sorten des Opiums mitgetheilt, welche sich gegenwärtig in dem Handel finden.

Jeder, der sich für die Naturgeschichte und die chemische Constitution dieser so wichtigen Drogue interessirt, wird den fraglichen Aufsatz mit dem grössten Interesse gelesen haben, weil wohl Wenige so viel Opium gesehen, und auf Alkaloide untersucht haben werden, wie gerade Hr. Merck. Ich meinerseits setze zwar in die Richtigkeit der Angaben rücksichtlich der chemischen Resultate meines Freundes nicht den geringsten Zweifel; aber über die eigentlichen Sorten des Opiums, sofern solche nach physischen Merkmalen und nach dem Vaterlande charakterisirt werden können, glaube ich mich um so mehr andern Ansichten hingeben zu müssen, als ein ausgezeichneter Droguenkenner, Hr. Stettner in Triest, sich ebenfalls nicht zu der Meinung des Hrn. Merck bekennt und in den von ihm mir gemachten, weiter unten mitzutheilenden, Eröffnungen wichtige Gründe angegeben hat, welche für eine andere Eintheilung der Opiumsorten sprechen. Bei meinen frühern Untersuchungen über das Opium habe ich alle nur immer mögliche Materialien gesammelt, und gar bald überzeugte ich mich, dass von dem *bei uns vorkommenden* Opium blos *zwei* Hauptsorten unterschieden werden können, nämlich das Smyrnische und das Aegyptische. Dass aber von beiden Sorten sehr abweichende Arten erscheinen, welche sich

in Form, Farbe, Bruch und äusserem Ansehen unterscheiden, kann die Besichtigung des Inhaltes einer einzigen Kiste lehren. Als sich im Jahre 1834 die ausgezeichnetsten Pharmakognosten in Stuttgart befanden, gab die interessante Droguen-Ausstellung des Hrn. Commerzien-Raths Jobst Gelegenheit, auch diesen Gegenstand zu besprechen, und ich entsinne mich noch recht gut, wie der treffliche Geiger jenesmal über die vorliegenden Opiumsorten sprach. Eine dort aufgestellte Kiste war als „Constantinopolitanisches Opium" bezeichnet, eine Benennung, gegen welche ich zu protestiren mich bewogen fand. Ich bemerkte nämlich, dass in der europäischen Türkei kein Opium gewonnen werde, und dass der Name sich zwar auf den Ort der Ausführung, nicht aber auf den der ursprünglichen Erzeugung beziehen möchte; eben so wie durch viele Beispiele im Droguen-Handel nachzuweisen wäre, dass Waaren gewisse Namen führten, welche kein Licht auf ihre Abstammung würfen. Der Borax käme heut zu Tage nicht mehr aus Venedig und sey doch als Borax *veneta* in allen Preiscouranten aufgeführt. Ich bemerkte, als ein anderes Beispiel, dass wir wohl nur den kleinsten Theil des arabischen Gummi aus Arabien bezögen, dass aber nichts desto weniger auch das vom Senegal erhaltene den Namen arabisches Gummi führe; dass der Wurmsame, welcher in allen Preislisten Semen Cynae *levanticum* genannt wurde, keineswegs aus der Levante komme, sondern über Moskau oder Petersburg in den Handel gebracht werde; dass die Galläpfel auch den Namen türkische Galläpfel führen, ohne dass sie aus der Türkei kämen. Dieser und anderer Argumente ohngeachtet, ward das vorliegende Opium als „*constantinopolitanisches*" erkannt.

Es wurde gegen mich bemerkt, dass dieses constantinopolitanische Opium weit alkaloidhaltiger sey, als das sogenannte Smyrnische. Ich entgegnete, man möchte doch nicht vergessen, dass das Opium künstlich gewonnen werde, dass nie eine Lage in einer Kiste, vielleicht nie ein Stück, in Bezug auf Alkaloidgehalt dem andern gleich sey, dass ein Unterschied in dieser Beziehung statt finden könne, selbst zwischen Opium, das von sehr unreifen und einem solchen, welches von reiferen Mohnköpfen gesammelt werde, dass die Jahreszeit, je nachdem sie mehr trocken oder nass sey, Einfluss auf die Güte des Opiums haben müsse; dass ja selbst auf dem Bruch ein Unterschied unter den einzelnen Stücken dieses constantinopolitanischen Opiums statt fände, dass, da die Levante ein so ausgebreitetes Land sey, es nicht auffallen könne, wenn das aus den östlichen Provinzen bezogene Opium anders aussehe, als ein in der Nähe von Smyrna gewonnenes; dass, um ein verwandtes Beispiel anzuführen, der gewöhnliche Süssholzsaft in Calabrien, Sicilien und Bayonne gewonnen, in Bezug auf Form, Geschmack und Güte erstaunlich von einander abweiche, und dass ja auch Aehnliches bei dem Opium statt finden könne.

Wenn ich damals schon mehrere meiner verehrten Herrn Collegen nicht vollkommen überzeugt haben mag, so fand ich doch seitdem keinen Grund, von der Ansicht abzuweichen, dass es nur drei Hauptsorten des Opiums gebe: das *smyrnische*, *ägyptische* und *indische*. So lehrte ich es auch fortwährend in meinen Vorträgen, und neuerlich glaube ich, dass etwa das in *dünnen Stangen* vorkommende *persische* Opium als vierte Sorte hinzuzuzählen seyn dürfte. Ich besitze zwar einige *Brode* angeblich „persischen Opiums", muss jedoch gestehen, dass

ich wegen Mangels einiger andern physischen Merkmale, ihre richtige Bestimmung, als *persisch*, bezweifle, obschon ich nicht einsehe, warum man nicht an einem Orte in Persien auch einmal das Opium in Kuchen formen sollte.

Um übrigens alle meine Zweifel in Bezug auf das Opium zu lösen, wandte ich mich schon vor längerer Zeit an Herrn Julius **Stettner** in Triest, einen Mann, welcher in der kaufmännischen Welt rühmlich bekannt ist, und dessen Einsicht, Sachkenntniss und Liebe für das Studium der Pharmakognosie ich eine grosse Anzahl von Notizen, Bemerkungen und Proben, vorzüglich über den Droguenhandel der Levante, verdanke. Mit Beziehung auf den oben erwähnten Aufsatz des Herrn Apothekers **Merck** nun, schrieb mir mein Freund in Triest neulich Folgendes, das ich wörtlich mittheile, da er den Wunsch ausgedrückt hat, durch Bekanntmachung seiner Bemerkungen über den Opiumhandel der ungünstigen Meinung entgegenzutreten, welche obige Abhandlung rücksichtlich des Triester Opium-Marktes hätte erwecken können.

Herr **Stettner** schreibt: „Nach Lesung des Auf„satzes des Herrn Apothekers **Merck** in den Annalen „der Pharmacie, fühle ich mich veranlasst, zur Verwah„rung des guten Rufes unseres Platzes, dasjenige, was „derselbe in Bezug auf die hieher gelangenden Zufuhren „von Opium irrthümlich angiebt, zu berichtigen. Im „Falle Sie über die verschiedenen Opiumsorten etwas „bekannt machen sollten, so bitte ich Sie, sich auf mich „zu beziehen und die nachfolgenden Notizen zu benützen, „da ich mich nicht scheue, in dieser Sache, in welcher „ich reden kann, zu reden. Herr **Merck** erklärt, dass „seine beste Sorte des Opiums, welche er constantinopo„litanisches nennt, in Triest selten oder nie vorkomme. „Ich theile Ihnen hier einen Auszug der unter amtlicher

„Aufsicht wöchentlich erscheinenden Einfuhrliste mit. „Es ist eine Zusammenstellung der in den letzten sieben „Jahren eingeführten Opiumquantitäten, woraus hervor-„geht, dass im Durchschnitt jährlich dreizehn Kisten „Opium aus Constantinopel hier ankommen.

	1830	1831	1832	1833	1834	1835	1836	
Aus Alexandrien . . .	7	16	16	11	28	12	18	Kisten.
Aus Constantinopel . .	4	26	22	12	1	8	21	Kisten.
Aus Smyrna	28	59	39	4	4	9	7	Kisten u. Schachteln.
Im Jahr. . .	39	101	77	27	33	29	46	

„Nach diesem authentischen Nachweise wird Herr „Merck keinen Anstand nehmen, seine irrthümliche „Angabe zu berichtigen, so dass, wenn selbst constanti-„nopolitanisches Opium vorkäme, dieses auch in Triest „zu finden seyn würde.

„*Allein es giebt kein constantinopolitanisches Opium* „und es scheint, dass Hr. Merck diese Art aus Gui-„bourt's Waarenkunde aufgenommen hat, während er „doch wahrlich sehr leicht aus authentischeren Quellen „hätte schöpfen können. Der Name, constantinopolitani-„sches Opium, sollte ganz ausgemerzt werden, da es ja „sattsam bekannt ist, dass alles türkische Opium in Ana-„tolien gewonnen wird. Der Beiname Smyrner ist jeden-„falls passender, am treffendsten wäre aber die Benen-„nung: türkisches Opium, unter welchem Namen diese „Sorte in England schon seit langer Zeit bekannt ist. „Was nun das anatolische Opium anbelangt, so hat der „Handel mit diesem seit dem Jahre 1830 für Triest

„eine nachtheilige Richtung gewonnen. Seit dem genannten Jahre nämlich hat die türkische Regierung diese „Drogue unter Apolto genommen und verkauft meist gegen Vorschüsse an einige grosse Häuser in Smyrna den „ganzen Ertrag einer Aerndte. Durch diese smyrnischen „Häuser wandert nun das türkische Opium entweder nach „London, zum Theil auch nach den holländischen Häfen „oder auch nach New-York, von wo aus die Versendung nach „China besorgt wird. Die Ablieferung dieses anatolischen „Opiums, wovon die türkische Regierung sowohl in „Smyrna als in Constantinopel Depots unterhält, erfolgt „bald in der einen, bald in der andern Stadt, und dadurch wird es auch erklärlich, warum, je nachdem diese „Opiumsorte von Constantinopel bezogen wird, sie sich „als constantinopolitanisches oder smyrnisches Opium in „dem Handel findet. Früher, als der Handel mit Opium „noch frei war, kam das türkische Opium in grossen Parthien hieher, und wurde häufig für englische Rechnung „aufgekauft. Die Verpackung ist in, mit Blech gefütterten, Kisten von 80—90 Cheguis (Chequees), wovon „100 auf 137 Pfund bair. Gewicht gehen.

„Ob bei Uebernahme des Opiums von den Producenten oder bei Ablieferung an den Käufer jedes Stück „untersucht wird, dieses kann ich Ihnen nicht genau „sagen; dass es geschieht, ist gewiss, denn es wird ja „unter den Spesen bei Berechnung des Opiums für dieses Untersuchen $^1/_2$ pCt. in der Factura angesetzt. Das „geringe und fehlerhafte Opium wird ausgestossen und „die Griechen kaufen es in loco, welche es dann theils „in nämlicher Packung, theils in Schachteln auf die europäischen Märkte im Handel bringen. Ich will deshalb keineswegs in Abrede stellen, dass nicht auch geringeres Opium hierher komme, aber eben so gut haben

„wir auch die beste Qualität, welche natürlich theurer „zu stehen kommt. Es ist total falsch, wenn angenom-„men wird, dass sich das türkische Opium durchaus nur „in grossen Kuchen finde. Ich habe seit meinem Hier-„seyn schon Hunderte von Opiumkisten besichtiget und „immer gefunden, dass jede *noch im Originalzustande* „befindliche Kiste ein Assortiment von grossen, mittleren „und kleinen Kuchen enthält. Der Umfang verhindert „bei den grösseren Stücken das Austrocknen, und um „das Zusammenkleben zu verhindern, werden die Kuchen „stark mit Rumex-Samen[1]) bestreut. Dieses Aneinander-„packen kommt aber des Druckes wegen, welchem die „Opiumkuchen in den festverschlossenen Kisten ausgesetzt „sind, doch öfters vor, und es ist diesem Umstande zu-„zuschreiben, dass zuweilen in der Mitte der Brode Sa-„men vorgefunden werden. Sehr beachtungswerth scheint „es mir aber, dass auf dem Bruch die innere Masse „der kleinen Kuchen immer heller erscheint, als jene „der grössern, welche, wenn sie durch Austrocknen „hart geworden sind, auf dem Bruche eine fast schwarze „Farbe zeigen. Wie ich Ihnen schon früher schrieb, „so sind, wie Sie dies auch in Ihrem Handbuche ge-„than haben, nur drei Sorten des Opiums aufzuführen, „nämlich: das *türkische*, *ägyptische* und *indische*. Von „der ersten Sorte haben wir schon gesprochen, die zweite, „das ägyptische Opium, findet sich in Kisten von 100 „bis 130 Pfd. Die Kisten sind öfters mit Blech gefüt-

---

[1]) Diese Samen stammen nach meinen Beobachtungen von Rumex orientalis Linn. Biltz zog aus ihnen den Rumex crispus; Bernhardi den Rumex Patientia Variet. orientalis und nach Wallroth ist es eine neue Species, Rumex Dioscoridis.

M.

Digitized by Google

„tert, öfters auch nicht. Dieses Opium ist in Form, „Grösse, Farbe u. s. w. der Brode so verschieden, dass „sich gar keine Norm annehmen lässt, am allerwenigsten „eine solche Eintheilung, wie sie Hr. Merck macht. „Wir haben schon ganz kleine Brödchen gesehen, und „Kuchen von 1 bis 2 Pfd., die ganz vorzüglich waren, „und ebenso in diesen Dimensionen auch ganz fehler„hafte Stücke. Für Deutschland wird in neueren Zeiten „fast durchgehends ägyptisches Opium verschrieben, es „kostet gegenwärtig weniger, nämlich fl. 8¾ [1]) im Gros„sen. Das türkische Opium kostet von der Regie fl. 9¼ „und Ausschuss-Opium, je nachdem es besser oder ge„ringer ist, wird mit fl. 6 — 7 bezahlt. Dagegen ist mir „schon öfters verfälschtes Opium vorgekommen, aber wo „laufen nicht Verfälschungen unter bei Artikeln, welche „einer Zubereitung unterliegen und die etwas hoch im „Preise stehen?

„Mir scheint es übrigens sehr unzweckmässig, schlech„tes oder verfälschtes Opium zu Arten zu erheben. Hr. „Merck möchte seine 5te Sorte, deren ich mich sehr „wohl erinnere, und die hier als ein ganz schlechtes „Factitium erkannt wurde, vergeblich mehr im Handel „suchen. Die grössere oder geringere Reinheit der Opium„sorten ist zufällig und höchst abweichend und so gut „als andere Arzneikörper im naturellen Zustande bezo„gen und von den Apothekern zur Dispensation gereini„get werden müssen, ebenso sollte dieses nach meinem „Dafürhalten auch bei dem Opium geschehen. Der Arzt „verschreibt Opium purum, wenn nun nach Hrn. Merck

---

[1]) In Triest ist jedoch der Gulden 1 fl. 12 kr. unserer Währung, so wie auch im Gewicht eine Differenz statt findet.

Martius.

„neun Sorten von dem türkischen und ägyptischen Opium „existiren, wie kann sich da der Apotheker zurecht fin- „den, welche Sorte soll er anwenden? Auf jeden Fall „die beste. Wie aber, wenn das Stück, welches der „Apotheker bezog, in Ansehen der ersten Sorte gleicht, „in Bezug auf Güte aber der neunten nachsteht! Wer- „den Sie mir nicht einräumen, dass durch Hrn. Merck's „Classificationen der Opiumarten nur Verwirrungen ent- „stehen müssen?“

Soweit Herr Stettner. Nach dieser Mittheilung wäre es gewiss, das wir nur zwei Hauptsorten vom Opium annehmen können, und dass das constantinopolitanische, welches auch Guibourt in der neuesten Auflage seines Handbuches, zweiter Theil, Seite 440 als eigenthümliche Art aufgeführt hat, wegfallen muss. Ueber das türkische Opium und seinen Handel füge ich noch Folgendes bei. Wie schon oben angeführt, wird von Smyrna aus alljährlich eine beträchtliche Menge von Opium versendet, welches auch nach den Berichten von J. R. Mac Culloch von sehr verschiedener Qualität vorkommt. Nach Einigen soll die exportirte Menge in manchen Jahren auf 400000 Pfund steigen. Die Opiumhändler reisen mehrere Tagreisen weit von Smyrna in das Innere des Landes, um dort von den Eingebornen das Opium gegen baares Geld zu niedrigen Preisen einzukaufen. Die Opiumproducenten erlassen den Einkäufern ihr Opium an Ort und Stelle lieber zu einem billigen Preise, als dass sie es wagen, sich mit ihren Opiumquantitäten nach einer langen und gefährlichen Reise nach Smyrna zu begeben, und dort zu verkaufen, wo es ausserdem noch ungewiss ist, ob sie sogleich für dasselbe einen Abnehmer finden.

Das beste Opium wird in Caissar, etwa 600 Meilen[1]) von Smyrna entfernt, gewonnen. Seiner Reinheit und Güte wegen ist es beliebt.

Es ist nun noch eine Sorte des Opiums zu besprechen, nämlich die ostindische. Die Erzeugung des Opiums ist in jenem Lande wahrscheinlich schon seit langen Zeiten geübt worden, allein seitdem der Verbrauch des Opiums in China so ungeheuer zugenommen hat, so scheinen sich einzelne Provinzen Ostindiens vorzugsweise der Opiumproduction gewidmet zu haben. Dieses erfolgte besonders seit dem Jahre 1821 und 1822, seit welcher Zeit das Malwa-Opium in China Eingang gefunden hat. Von dem ostindischen Opium kennt man das aus der Provinz Malwa, so wie das aus den Provinzen Benares und Bahar. Das letztere führt auch den Namen *Patna-Opium*. Die Gewinnung des Opiums in den genannten indischen Provinzen ist Monopol der Regierung. Es ist dort Jedem gestattet, Mohnpflanzen anzubauen und Opium zu bereiten, allein das gewonnene Opium muss zu festgesetzten Preisen an die Beamten der ostindischen Compagnie abgeliefert werden. Das beschriebene Verfahren hat sich früher auf die Provinzen Bahar und Benares erstreckt, und man hat berechnet, dass dieses Monopol in manchen Jahren einen reinen Gewinn von 1000000 Pfund Sterling abgeworfen hat. In der neuesten Zeit jedoch soll sich der Gewinn sehr verringert haben, da durch amerikanische Schiffe viel türkisches Opium nach China eingeführt wurde. Wie schon oben bemerkt, ist die Einfuhr des Opiums in jenes Land, woselbst man sich dieser Drogue zum Essen und Rauchen bedient,

---

[1]) Wahrscheinlich sind hier englische Meilen gemeint.

Martius.

Digitized by Google

auf das Strengste untersagt, und die allerneuesten Nachrichten vom Herbste vorigen Jahres berichten, dass Personen, welche sich mit der Einfuhr von Opium befassen, mit dem Tode bestraft werden. Nichts desto weniger wird der Handel mit diesen verbotenen Waaren nicht nur ohne alle Hindernisse, sondern sogar mit der grössten Sicherheit geführt, indem die meisten chinesischen Beamten mit den Personen, welche das Opium einführen, einverstanden sind. Die Haupt-Niederlage für den Opiumhandel nach China ist Lintin, woselbst man sich eigener Schiffe zu dem fraglichen Zwecke bedient.

Obschon die Erzeugung des Opiums in den genannten drei indischen Provinzen durch die englisch-indische Compagnie betrieben wird, so hat dieselbe sich doch nicht mit der Importation nach China befasst, da sie nicht geneigt ist, in jenes Land von der chinesischen Regierung verbotene Waaren einzuführen, und es befindet sich der Opiumhandel vorzüglich in den Händen von Privatpersonen. Das ostindische Opium soll selbst im Lande schon vielfach verfälscht werden, dasjenige aber, welches man nach China einzuführen gesonnen ist, ist einer Manipulation noch nicht unterworfen. Aus dem Gesagten, das ich theilweise aus J. R. Mac Culloch's Handbuch entnommen habe, geht hervor, dass das ostind. Opium in Bezug auf Güte sehr verschiedenartig seyn kann. Ebenso soll auch seine Anfertigung sehr vielen Zufälligkeiten unterworfen seyn, da die zarten Mohnpflanzen durch Insekten, Wind, Hagel und Regengüsse leicht leiden. Die Zubereitung des Opiums erfolgt auf eine ähnliche Weise, wie in Anatolien, Persien u. s. w. Um das Zusammenkleben zu verhindern, werden jedoch die einzelnen Brode nicht mit den Samen von Rumex-Arten bestreut, sondern mit Mohnblättern umwickelt und ge-

trocknet. In jeder Kiste werden 40 Opium-Brode eingepackt. Die Kisten selbst beschlägt man mit Häuten und überzieht sie mit Packleinen. Diese Nachricht scheint sich auf das Bengalische Opium zu beziehen, von welchem Christison in Merck's Aufsatz, Seite 86, Nachricht giebt, und welches in Kugeln mit fest anliegenden Blättern eingehüllt, versendet wird. Wenn die Beschreibung des Malwa-Opiums von Christison richtig ist, so glaube ich mich nicht zu irren, dass von dieser Sorte auch schon bei uns vorgekommen ist, und zwar in Stuttgart, wo sie unter dem Namen *altes Opium* aufgestellt wird. Eine chemische Untersuchung würde dies darthun. Ob das Patna- und Malwa-Opium auf die angegebene Weise versendet wird, kann ich nicht angeben, doch hoffe ich vielleicht später im Stande zu seyn, einen Beitrag zur Kenntniss des ostindischen Opiums liefern zu können, da ich mich um Aufschluss in diesen Tagen an Hrn. Smyttau, Inspector der Opium-Niederlage in Bombay, selbst gewendet habe.

Anmerkung.

Herr Dr. Martius und nach ihm Herr Stettner scheinen ganz die Tendenz meiner Mittheilungen in diesen Annalen über die verschiednen im Handel befindlichen Opiumsorten missdeutet zu haben, indem diese Mittheilungen, weit entfernt, eine wissenschaftliche Classification des Opiums abgeben zu wollen, nur geschrieben waren, um auf den verschiedenen Alkaloid-Gehalt derselben aufmerksam zu machen. Ich hoffte diesen Zweck am ersten zu erreichen, wenn ich die zu beschreibenden Opiumsorten mit denjenigen Namen bezeichnete, welche sie im Handel wirklich führen und bei einer jeden Sorte die physischen Merkmale und Unterscheidungszeichen mög-

Digitized by Google

lichst genau bestimmte. Ob nun diess gelungen, wage ich nicht zu bestimmen, jedenfalls beweisst der vorstehende Aufsatz, dass ich neue Forschungen ausgezeichneter Pharmakognosten veranlasst habe, wodurch unsere Kenntnisse dieses Medicaments nur erweitert werden können.

Herr Stettner scheint es mir besonders übel genommen zu haben, dass ich meine beste Sorte Opium, welche ich als Opium von Constantinopel beschrieb, nicht auf dem Markte von Triest erscheinen liess. Leider wollte es mir aber bis jetzt nicht gelingen, weder von dorten, noch von Wien, noch von Marseille eine ähnliche reichhaltige Sorte zu erhalten, denn dasjenige, was mir von diesen Orten als constantinopler Waare zugieng, zeichnete sich zwar durch den Mangel erkennbarer Thränen von der Smyrner Sorte aus, übertraf diese letztere jedoch keineswegs an Morphium-Gehalt, wie diess bei jener Sorte der Fall war. Hr. Stettner missbilligt ferner, dass ich dieses Opium als von Constantinopel kommend aufführte; hierzu hielt ich mich aus dem Grunde berechtigt, dass mir dasselbe unter diesem Namen facturirt worden war und dass, wie ich bereits anführte, Hr. Gregory in Edinburg und erst kürzlich Hr. Morson aus London dasselbe für diejenige Sorte erklärten, welche auf dem Markte in London unter diesem Namen vorkäme. Der Mangel an Thränen im Inneren beweisst übrigens hinreichend, dass dasselbe eine andere Einsammlungsweise gehabt habe, als diejenige Sorte, welche man schon lange mit dem Namen Opium von Smyrna bezeichnet. Die meisten der von mir beschriebenen Sorten sind jedoch keineswegs aus einer oder mehreren Kisten herausgesucht, sondern jede Sorte kann als Muster einer Kiste von 100 bis 120 Pfund Schwere dienen. Ihre physischen

Merkmale sind so characteristischscharf, ihr Morphiumgehalt ist so constant, der Preiss bleibt sich, im Verhältniss des allgemeinen Werthes des Opiums, so gleich, dass ich mich nicht überzeugen kann, dass nur grössere oder geringere Sorgfalt beim Einsammlen, Laune oder Zufall die Ursache der grossen Verschiedenheit des äusseren Ansehens und des innern Gehaltes sey. Ich beziehe noch fortwährend die meisten der von mir beschriebenen Opiumsorten und habe erst kürzlich noch meine 5te Sorte, welche Herr Stettner zwar kennt, sie aber nicht mehr im Handel glaubt, verarbeitet.

Herr Stettner erklärt die grössere oder geringere Reinheit der Opiumsorten, allso ihren Alkaloidgehalt, für *zufällig* und *höchst abweichend*, es wäre mithin unmöglich, ein Opium von gleichmässigem Morphiumgehalt in den Apotheken zu finden, wogegen ich auf das bestimmteste behaupte, dass dem nicht so ist. Man führe in der Pharmacopoea nur die beste Smyrner Sorte als gesetzlich auf, so wird man in allen Apotheken ein stets gleiches Arzneimittel haben, indem es nicht wohl möglich ist, die bei diesen Sorten zu erkennenden Thränen, künstlich nachzuahmen. — Schlechte, geringhaltige Waare lässt sich übrigens nicht, wie Hr. Stettner anräth, reinigen, sie wird stets schlecht und arm an Morphium bleiben, was man auch damit vornimmt. Die Verschiedenheit an Güte und Alkaloidgehalt der einzelnen Stücke *einer und derselben Kiste* ist, so lange nicht eine absichtliche, betrügerische, leicht wahrzunehmende Mengung verschiedner Sorten statt gefunden hat, nicht so gross als Hr. Stettner angiebt. In jeder Kiste finden sich etwa 10% unansehnliche Stücke, welche allerdings etwas weniger Morphium geben; es ist diess aber so unbedeutend, dass es ganz in der Masse verschwindet, und es

wäre für den Fabrikanten ein übler Umstand, wenn die Verschiedenheit der einzelnen Stücke wirklich so gross wäre, wie angegeben. Ich habe bei der ziemlich bedeutenden Menge von Opium, welche ich auf Morphium verarbeiten liess, die Probe, welche mir den Werth der Waare angab, nur an dem ersten besten Stück gemacht, und, wenn die Arbeit sonst gut verlief, stets die vorher bestimmte Menge Morphium aus der ganzen Kiste erhalten.

E. Merck.

Einsammlung von Chinarinden.

In Peru ist eine, die Ausfuhr der Chinarinde beschränkende Verordnung des Präsidenten *Santa Cruz* erschienen, so dass das Schneiden und Abschälen der Rinde in den Gebirgen der Republik vom 10ten April dieses Jahres an verboten und nur die Ausfuhr der schon gesammelten Rinde bis zum letzten December gestattet wird. Nach Ablauf dieses Termins soll keine Zollstätte mehr die Erlaubniss zur Ausfuhr gewähren. Dieser Verordnung, welche 5 Jahre in Kraft bleiben soll, liegt zum Grunde, dass durch das Abschälen und die unbeschränkte Ausfuhr von Rinde, wodurch die europäischen Märkte überfüllt wurden, auch dem Lande bedeutender Schaden zugefügt worden seyn soll, indem die Waldungen sich zu erschöpfen scheinen und man schon die Mühe habe, die Rinde aus weiten Entfernungen herbeizuschaffen.

Es ist demnach die Hegung der Chinabäume eine statskluge Maasregel, welche dem einstigen und gänzlichen Aufhören der Chinacultur zuvorkommen soll.

*

Dritte Abtheilung.

Therapie. Analysen pathologischer Stoffe.

Ueber die Auflösung der Blasensteine;

von *Chevallier.*

Vor nicht langer Zeit ist besonders die heilende Kraft der Bäder zu Vichy bei Harnsteinen gepriesen worden, und der Verfasser hat gesucht, den Zusammenhang dieser Heilkraft mit andern bekannten Erscheinungen aufzufinden. Zur richtigen Auffassung der nachfolgenden Versuche wollen wir nur Folgendes voranschicken. Der gesunde Harn reagirt frisch immer sauer, und die Harnsteine, welche grösstentheils aus Harnsäure bestehen, setzen sich aus dem sauren Harne ab. Die harnsauren Alkalien sind dagegen viel löslicher und es handelte sich darum, durch ein Heilmittel oder durch eine veränderte Lebensart auf den Harn so einzuwirken, dass er schon im lebenden Organismus eine schwache alkalische Reaction zeigte. [1])

---

[1]) Bekanntlich hat vor schon längerer Zeit Professor Wöhler gefunden, dass der Genuss von pflanzensauren Kali- und Natronsalzen den Harn alkalisch mache, indem die Pflanzensäure durch den Organismus zerstört und die kohlensauer gewordenen Alkalien durch den Harn entleert werden. Das Nähere in Wöhler's gekrönter Preisschrift über den Uebergang der Materien in den Harn, wovon eine kurze Notiz in dem Magazin für Pharmacie Bd. VIII. S. 97 mitgetheilt ist. Eine denselben Gegenstand berührende Abhandlung von Robiquet findet sich im Auszuge im Magazin f. Pharm. Bd. XIII. S. 85. M.

Bei der günstigen Wirkung der Bäder zu Vichy war es natürlich zu vermuthen, dass bei ihrem bedeutenden Gehalte an kohlensaurem Natron eine Resorption durch die Haut statt finde, welche sich bis auf den Harn erstrecke, und demselben alkalische Reaction ertheile.

Von allen alkalischen Wässern sind die zu Vichy und Vals die stärksten. In 10000 Theilen Wasser enthalten die ersten 38, und die letzteren 51 Theile wasserfreies kohlensaures Natron, während von verwandten, deutschen Quellen nur Fachingen 21 Theile, Karlsbad aber 12 Theile enthält (vgl. Bischof's vulkanische Mineralquellen, 1826, S. 224.). Wir gehen nun zu den Versuchen von Chevallier über. Zuerst prüfte er die Angabe von d'Arcet, dass durch Eintauchung des Körpers in das Wasser von Vichy die Reaction des Harnes aus der sauren rasch in die alkalische übergehe. Die Versuche wurden zehn Tage lang wiederholt, und es ergab sich als Mittel, dass zur Hervorbringung dieser Wirkung eine Zeit von 21 Minuten hinreichend sey. Chevallier hat nun auch durch Versuche constatirt, dass man die Alkalinität des Harnes durch gewöhnliches Wasser erreichen kann, dem man auf etwa 8 Eimer 4 bis 8 Unzen krystallisirtes kohlensaures Natron zugesetzt hat.

In 17 verschiedenen Versuchen wurden Harnsteine dem natürlichen Wasser von Vichy mehrere Tage lang ausgetetzt; in allen Fällen hatten die Steine bedeutend an Gewicht verloren, in einigen sogar waren sie ganz aufgelöst worden. Diese Versuche beweisen nun allerdings, dass das Wasser ausserhalb des Organismus eine auflösende Kraft auf Harnsteine besitzt, und es liegt sehr nahe, dieselbe auch im Körper anzunehmen, wenn in der That der Harn so schnell nach dem Gebrauche alkalischer

Bäder diese Reaction annimmt. Ohnzweifelhaft wird diese sehr wichtige Andeutung bald verfolgt werden, indem die Anwendung alkalischer Bäder, aus kohlensaurem Natron, Kali oder sogar Aschenbäder jedem zugänglich sind, während es die Bäder von Vichy nicht sind.

M.

Merkwürdige chemische Zersetzung im lebenden Organismus;

beobachtet von *Fricke* in Hamburg.[1])

In der neueren Zeit sind bei Augenentzündungen die Einstreuungen von gepulvertem Calomel in die Orbitalgegend mit dem glücklichsten Erfolge versucht und ausgeübt worden. Pulver von Calomel in ein entzündetes Auge scheint freilich irrationell. Augenpulver hat man ja nicht anders, nach den bestehenden Ansichten über die Wirkungen derselben, als bei Ausgängen von chronisch-entzündlicher Affection und deren Producten, namentlich bei Trübungen oder Verdunklungen der Hornhaut angewendet. Allerdings. Aber, wie gesagt, auch bei Augenentzündungen überhaupt ist dasselbe, unmittelbar auf das Auge gebracht, ein schätzenswerthes Heilmittel.

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Med. von Dieffenbach, Fricke und Oppenheim. V. 289.

Fricke hatte das Mittel im Krankenhause zu Lausanne kennen gelernt, und es nachher im weitesten Maassstabe bei rheumatischen, catarrhalischen, scrophulösen Augenentzündungen, die über das erste Stadium hinaus und erfolglos mit andern Mitteln behandelt waren, mit dem besten Erfolge in dem grossen Krankenhause in Hamburg angewendet. Die Gebrauchsweise ist sehr einfach: Ein befeuchteter Miniaturpinsel wird in alkoholisirtem Calomelpulver umgedreht und mit demselben unmittelbar auf den Augapfel gebracht. Dies Verfahren wird alle 24 Stunden einmal oder noch öfter wiederholt.

Es liegt nicht in der Tendenz dieser Zeitschrift, die Krankheitsgeschichten, welche den Verlauf dieser Kur enthalten, genau zu beschreiben, sondern wir heben nur die beiden Fälle hervor, in denen die Anwendung des Mittels zum grössten Erstaunen des Arztes mit den schlimmsten und gefährlichsten Folgen verbunden war, so dass, wenn man den Zusammenhang dieser Erscheinung nicht ermittelt hätte, die Vorzüglichkeit des Mittels mit den gewichtigsten Zweifeln behaftet gewesen wäre.

Ein 21jähriges Freudenmädchen bekam am 1. April 1837 eine Entzündung des linken Auges, welche den rheumatischen Charakter an sich trug. Die Iris war mit ergriffen, die Pupillen nach Aussen verzogen. Blutigel bewirkten nur eine sehr schwache Milderung der Entzündung. Am 6ten Tage wurde Calomelpulver eingestreut, und am folgenden Tage fand man ein *äusserst heftig entzündetes Auge.* Die Augenlider waren bedeutend angeschwollen, und eine grosse Menge heisser Thränen mit Schleim vermischt floss aus den Augen. Von dem eingestreuten Calomel war nichts mehr zu entdecken.

Ein zweiter Fall wurde bei einer 43 Jahre alten Schneidersfrau beobachtet. Derselben wurde am 4. April d. J., Morgens um 9 Uhr, wegen chronischer Blepharophthalmie und Flecken auf der Hornhaut Calomel in beide Augen eingestreut. Eine halbe Stunde darauf bemerkte sie schon heftiges Brennen in den Augen, und dasselbe hatte bis 4 Uhr Nachmittags so zugenommen, dass der wachthabende Wundarzt gerufen werden musste. Nicht blos die Augenlider, sondern auch die Wangen, insbesondere die Nase waren stark angeschwollen und geröthet. Die Lichtscheu war sehr bedeutend, und die Augenlider waren mit der grössten Heftigkeit zusammengepresst. Durch antiphlogistische Behandlung und äusserliche besänftigende Mittel wie Mandelöl und Decoctum Malvae nahm zwar die Entzündung allmählig ab, war aber selbst nach 11 Tagen nicht ganz verschwunden.

Wären diese Fälle die ersten von Anwendung des Calomels gewesen, man hätte sich gehütet, das Mittel ferner anzuwenden, und ein unbedenkliches Veto ausgesprochen.

Was konnte nun hier die Ursache dieser heftigen Wirkung des Calomels seyn? Beide Kranken hatten *Kali hydrojodicum* gebraucht; die Lustdirne 28 Tage lang wegen eines syphilitischen[1]) Ausschlages, die Schneidersfrau 36 Tage lang wegen langdauernder Fussgeschwüre, wahrscheinlich auch syphilitischen Ursprunges. Da nun bekanntlich bei dem inneren Gebrauche von Jodpräparaten die meisten Se- und Excretionen mit Jod (oder richtiger seinen Verbindungen) imprägnirt sind, so musste hier in beiden Fällen das in den Thränen befindliche Jod zersetzend auf das Calomel gewirkt haben,

---

[1]) Vergleiche Annal. d. Pharm. XXI. S. 283.

und aus dem Conflict dieser beiden Stoffe ein neuer Körper, Jodquecksilber, entstanden seyn, welches für die Augen ein heftiges Reizmittel ist.

Um diese Vermuthung zu prüfen, wurde bei einer Patientin, die wegen eines syphilitischen Exanthems 22 Tage Kali hydrojodicum gebraucht hatte, und wobei der Urin schon eine starke Jodreaction gezeigt hatte, Calomel auf ein gesundes Auge applicirt. Nach einer halben Stunde empfand die Kranke heftiges Brennen im Auge, so dass sie dasselbe eigenmächtig auswusch. Es wurde nun Einstreuung von Calomel in das andere gleichfalls gesunde Auge vorgenommen und die Kranke unter besondere Aufsicht gestellt. Nach 3 Stunden waren die Augenlider geschwollen und es entstand ein reichlicher Thränenfluss mit Schleimabsonderung. Das noch im Auge befindliche Calomel zeigte eine schwach ins Gelbliche spielende Farbe, und um jeder fernern Entzündung vorzubeugen, wurden Aussprützen des Auges mit warmem Wasser, Auftröpfeln von Mandelöl, Blutigel und Abführungsmittel verordnet, allein die Lichtscheu und Thränenabsonderung dauerten noch mehrere Tage fort.

Die Syphilis als solche hatte an diesen Affectionen keinen Theil, wie dieselbe Behandlung bei nicht mit Jodkalium behandelten Subjecten zeigte.

Andere Jodpräparate, wie Jodeisen, Jodstärke sind bisher noch nicht geprüft worden, da diese Versuche immer mit einiger Gefahr für die Augen verbunden sind.

Die chemische Untersuchung der Thränen mit Jodkalium behandelter Subjecte auf apprettirtem Calico oder Shirting gab mit Chlorwasser und Salpetersäure keine Reaction auf Jod, obgleich der gleichzeitig gelassene Harn sehr stark darauf reagirte. Ungeachtet dieses negativen Resultates ist es unbezweifelt, dass das Zusammen-

wirken dieser beiden Körper jene heftigen Affectionen der Sehorgane bewirkten, und dass, wenn auch der Jodgehalt der Thränenflüssigkeit so gering ist, dass er durch directe Reaction nicht verrathen wird, die ununterbrochene Circulation der jodhaltigen Flüssigkeit zuletzt eine wahrnehmbare Wirkung hervorbringt. Da ferner das Calomel auf irgend eine Weise vom Körper resorbirt wird, und das Jod jedenfalls auch in der Blutmasse enthalten seyn muss, da es daraus secernirt wird, so geschieht hier die chemische Zersetzung im Organismus auf dieselbe Weise wie in unsern Reactionsgläschen, und der entstandene Körper äussert die ihm zukommenden Wirkungen. Das gelbe Jodquecksilber ist aber erfahrungsmässig in Auflösungen von Jodkalium und Chlormetallen (die Thränen enthalten Kochsalz) etwas auflöslich.

Es wurde als Gegenversuch Jodquecksilber allein und in Verbindung mit Sublimat auf gesunde Augen applicirt; allein die Wirkung war höchst unbedeutend, so dass am andern Tage alle Symptome verschwunden waren. Beide Stoffe wirkten nur wie äussere Incitamente, und man ersieht aus diesem Versuche die Wichtigkeit des Umstandes, dass die Zersetzung in den Geweben des Körpers selbst geschah. Für die Medicin selbst aber geht das wichtige Resultat hervor, das Calomel bei Augenentzündungen nicht gleichzeitig mit Jodkalium oder kurz darnach anzuwenden. *

Analyse von Eiter, welcher aus einem Empyem erhalten worden war;

von Dr. *Theodor Wilhelm Chr. Martius*,
Apotheker in Erlangen.

Ob wir schon mehrere Untersuchungen über Eiter besitzen, so glaube ich doch, dass die nachfolgende um so eher eine Mittheilung verdient, da mir nicht bewusst ist, ob schon Analysen von empyematischem Eiter angestellt wurden. Der Unglückliche, welcher dieser Krankheit unterlag, war ein Müllergeselle. In seiner Jugend stets gesund, litt er im 25ten Lebensjahre einigemal an Pleuropneumonie, wurde aber immer wieder geheilt. Im Mai 1835 in das hiesige Universitätskrankenhaus aufgenommen, wurde seine Krankheit für Pleuropneumonie mit theilweiser Hepatisation der linken Lunge erklärt. Es erfolgten theilweise Krisen und auf sein Verlangen wurde der Kranke Mitte Septembers etwas gebessert entlassen. Am 5. October kam er mit einer neuen Exacerbation wieder, welche bald nachliess, aber ohne dass eigentliche Krisen eintraten. Am 11. November, wo er auf die chirurgische Abtheilung transferirt wurde, war das Empyem der linken Brusthälfte vollständig ausgebildet, diese Seite im Umfang beträchtlich vergrössert, und der Herzschlag auf der rechten Seite fühlbar. Er wurde am 14. November von Herrn Professor Jaeger operirt, und einige Stunden darauf mir der Eiter zugesendet. Seine Menge betrug hundert drei und fünfzig Unzen.

Er war geruchlos, dicklich von Consistenz, und von schmutzig-grünlich-grauer Farbe. Gegen Reagentien zeigte er folgende Erscheinungen:

1) Lackmuspapier wurde schwach geröthet.

2) Mit Aether im Ueberschuss geschüttelt, nahm er eine etwas dunklere Farbe an, und der überstehende Aether besass eine schwach gelbliche Farbe.

3) Mit absolutem Alkohol gemischt, schieden sich viele feine weisse Flocken aus, welche selbst durch anhaltendes Schütteln nicht mit der Flüssigkeit vereinigt werden konnten. Bei längerer Ruhe hatte die überstehende Flüssigkeit eine schwach gelbliche Farbe angenommen.

4) In destillirtes Wasser getröpfelt, sank der Eiter unter und mischte sich durch Schütteln zu einer trüblichen Flüssigkeit.

5) Aetzammoniak im Ueberschuss zu dem Eiter gesetzt, verwandelte denselben in eine trübliche Flüssigkeit, aus welcher sich weissliche Flocken absetzten. Die überstehende Flüssigkeit war hell gelbgrünlich.

6) Essigsäure überschüssig zugesetzt, gab eine trübliche schmutzig pfirsischblüthfarbene Mischung.

7) Salpetersäure im Ueberschuss zugesetzt, bewirkte eine gelbgrünliche trübliche Färbung.

8) Vor dem Löthrohr in einem Platinlöffelchen erhitzt, blähte sich der Eiter stark auf, nach Verdunstung der Flüssigkeit wurde der Rückstand schwarz und verbreitete den Geruch nach verbrennendem Fleisch.

Nach diesen Versuchen wurde zur weitern Untersuchung geschritten, und um einen Theil des Eiters für die weitere Analyse zu bewahren, wurde derselbe mit Schwefeläther übergossen und anhaltend geschüttelt. Die grössere Hälfte des Eiters brachte ich in einem metallenen Kessel über raschem Feuer zum Kochen, wobei sich ein eigenthümlicher, an kochenden Kleister oder Hammelfleisch erinnernder Geruch verbreitete. Es zeigten sich flockige

Auscheidungen ohne dass die Masse zum Gerinnen kam. Nachdem sie erkaltet war, wurde sie auf ein Filtrum gegeben, durch welches sie nur spärlich ablief. Die filtrirte Flüssigkeit besass eine schwach weingelbe Farbe und ein spec. Gew. von 1,11153 bei + 8° R. Mit Reagentien zeigte sie folgende Erscheinungen:

1) Aetzammoniak gab eine schwache weissflockige Trübung.
2) Salpetersäure blieb damit hell.
3) Salzsaures Platin gab damit einen gelblichen flockigen Niederschlag.
4) Essigsaures Silber erzeugte eine starke weissliche Trübung, und löste sich dieselbe auf Zusatz von überschüssigem Aetzammoniak wieder auf. Doch zeigte die Flüssigkeit das trüblich flockige Ansehen wie bei Nro. 1.
5) Salzsaures Gold bewirkte einen gelblich flockigen Niederschlag.
6) Salpetersaures Quecksilberoxydul einen sehr starken gelblichweissen flockigen Niederschlag.
7) Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd gab eine starke röthlichgelbe Trübung.
8) Essigsaures Blei, sehr starken weissen flockigen Niederschlag.
9) Salpetersaurer Baryt, weissen Niederschlag.
10) Gallustinctur, sehr starken, röthlichgelben Niederschlag.
11) Fischleimlösung bleibt unverändert.

Nach diesen Versuchen wurde der Rest der filtrirten Flüssigkeit bei gelindem Feuer zur Extractdicke eingedampft, um ihn später einer vollständigen Zerlegung zu unterwerfen, woran mich damals anderweitige Geschäfte

verhinderten. Einige Monate später übernahm Hr. Ricker die Ausführung dieser Arbeit.

Das Eiterextract (wie es zur Vermeidung von Umschreibungen in Zukunft immer genannt werden wird) war gelbbräunlich, besass einen Geruch nach Fleischbrühe, und liess sich auf dem Wasserbad nicht zur staubigen Trockene abdampfen.

Ein Theil davon wurde im Porcellantiegel verbrannt, wobei sich der Geruch nach verbrennendem Horn entwikkelte. Der geglühte kohlige Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure digerirt, worin er sich unter Entwickelung einer beträchtlichen Menge Kohlensäure [1]) mit Hinterlassung von etwas Kohle leicht löste. In der filtrirten Flüssigkeit, welche stark sauer reagirte, brachte Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor. Der Schwefelwasserstoff wurde durch Kochen der Flüssigkeit wieder entfernt, dann Chlorammonium und nun Ammoniak in Ueberschuss zugesetzt. Es erfolgte ein häufiger weisser Niederschlag, der sich nicht in Kalilauge, wohl aber in verdünnter Salpetersäure löste. Diese mit Ammoniak neutralisirte Lösung gab mit salpetersaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, welcher auf der Kohle vor dem Löthrohr zu einer krystallinischen Perle schmolz. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag war mithin basisch phosphorsaurer Kalk. Die Anwesenheit der Kalkerde war nämlich in einem Theile der fast neutralen, jedoch nicht

---

1) Da der Eiter sauer reagirte, so konnte kein kohlensaures Salz in demselben enthalten seyn; es liess sich also auf das Vorhandenseyn einer organischen Säure schliessen, welche durchs Verbrennen zerstört worden, und ein kohlensaures Salz gebildet hatte.

mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Auflösung, durch kleesaures Ammoniak nachgewiesen worden.

In der Flüssigkeit, aus welcher der phosphorsaure Kalk durch Ammoniak gefällt worden war, bewirkte Schwefelwasserstoffammoniak keinen Niederschlag.

Um das Schwefelwasserstoffammoniak wieder zu zersetzen, wurde Salpetersäure überschüssig zugesetzt und erwärmt. Die alsdann von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, wodurch aber kein Niederschlag erfolgte. Aller Kalk war daher als basisch phosphorsaurer schon durch das Ammoniak entfernt worden.

Zu einem kleinen Theile der mit kohlensaurem Ammoniak übersetzten Flüssigkeit wurde phosphorsaures Natron gebracht, welches nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bewirkt, wodurch die Gegenwart von Talkerde bewiesen wurde.

Da dieser Niederschlag nur sehr wenig betrug, so wurde nicht für nöthig erachtet, aus dem andern grössern Theil der Flüssigkeit, welche noch nicht mit phosphorsaurem Natron versetzt worden war, die Talkerde erst durch Schwefelbaryum auszufällen, um weiter auf Alkalien prüfen zu können. Sie wurde zur Trockene abgedampft und geglüht, um die vorhandenen Ammoniaksalze zu verflüchtigen. Es blieb viel Salzrückstand, von dem etwas auf Platindraht geglüht, der Löthrohrflamme eine gelbe Farbe ertheilte, wodurch Natron angedeutet wurde.[1])

---

[1]) Da in diesem Salze auch die Talkerde noch enthalten seyn musste, so wäre es möglich gewesen, dass die gelbe Färbung der Löthrohrflamme davon hergekommen; aber weder schwe-

Digitized by Google

Um zu erfahren, ob auch Kali in dem geglühten Salz vorhanden sey, wurde dieses in wenig Wasser gelöst und filtrirt. Platinchlorid brachte darin einen gelben, und eine concentrirte alkoholische Lösung von Weinsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der sich bei längerem Stehen sehr vermehrte. Hierdurch war das Kali gehörig nachgewiesen.

Ein kleiner Theil des Eiterextracts wurde mit Aetzlauge erhitzt, wobei sich ein deutlicher Geruch nach Ammoniak entwickelte, und an einem mit Salzsäure befeuchteten darüber gehaltenen Glasstabe bildeten sich weisse Nebel. Es war daher auch Ammoniak vorhanden. Die aufgefundenen Basen dieses Eiters sind, Kali, Natron, Kalk, Ammoniak, Magnesia.

Es kann nicht geradezu behauptet werden, dass sich schon fertig gebildete Ammoniaksalze in dem Eiter befanden; denn das Ammoniak kann durch die Einwirkung des Aetzkalis auf die in dem Eiterextract befindlichen thierischen Stoffe erzeugt worden seyn. Auch wäre es möglich, dass der phosphorsaure Kalk erst durch Einäschern des Eiters gebildet worden war. — Ein Versuch bewiess aber, dass er schon wirklich in Eiter aufgelöst befindlich war. Wurde nämlich ein Theil des Eiterextracts in Wasser gelöst, filtrirt und mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, so erhielt man einen Niederschlag, welcher auf der Kohle vor dem Löthrohre zu einer nach

---

felsaure noch reine Magnesia, ertheilten der Löthrohrflamme eine so intensiv gelbe Farbe, wie dieses Salz oder ein Natronsalz.

Digitized by Google

dem Erkalten krystallinischen Perle schmolz[1]). — Zur Auffindung der Säuren wurde ein Theil des Eiterextracts in Wasser gelöst und filtrirt. Da die Lösung sauer reagirte, so konnte kein kohlensaures Salz zugegen seyn. Etwas davon wurde mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, welches einen Niederschlag bewirkte, der sich nicht vollständig in Salpetersäure, wohl aber in Ammoniak löste. Das neben dem Hornsilber zugleich niedergefallene phosphorsaure Silberoxyd hatte sich in der damit geschüttelten verdünnten Salpetersäure gelöst, und konnte hierin nachgewiesen werden. Es waren daher Salzsäure und Phosphorsäure zugegen. Chlorbaryum brachte in dem aufgelösten Eiterextract einen Niederschlag hervor, der sich in Salzsäure leicht und vollständig löste; Schwefelsäure war daher nicht vorhanden.

Der möglichst zur Trockene eingedickte Eiter auf glühende Kohlen geworfen, verpuffte nicht. Etwas davon wurde mit Kupferfeile gemischt in mit der Hälfte Wasser verdünnte Schwefelsäure eingetragen und erhitzt. Es entwickelte sich blos schwefelige Säure, aber keine rothen Dämpfe. Eine andere geringe Menge von dem Eiterextract wurde in Salzsäure eingetragen, in welcher etwas Blattgold befindlich, und erhitzt. Das Blattgold löste sich nicht, verschwand aber sogleich, nachdem nur eine Spur Salpeter zugebracht worden. Es war daher keine Salpetersäure vorhanden. Durch Erhitzen des Eiterextracts mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte sich

---

[1]) Dieser Versuch wurde später noch einmal wiederholt mit dem Theile des Eiterextracts, aus welchem die milchsauren Salze durch Alkohol ausgezogen worden waren. Man kochte ihn nämlich mit Wasser und versetzte das Filtrat mit Ammoniak, wodurch basisch phosphorsaurer Kalk gefällt wurde.

schwefelige Säure; ein Geruch nach Essigdämpfen konnte daneben nicht wahrgenommen werden.

Um die zu vermuthende Milchsäure, welche in allen thierischen Flüssigkeiten vorkommt, zu gewinnen, wurde das bei gelinder Wärme möglichst getrocknete Eiterextract mit Alkohol von 0,870 spec. Gewicht digerirt. Der von dem schlammigen Rückstand abfiltrirte Alkohol war durch Osmazom stark gefärbt und reagirte sauer. Er wurde mit durch Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich ein krystallinischer Niederschlag von schwefelsaurem Kali und Natron absonderte. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Blei digerirt, bis Chlorbaryum in dem Filtrat keinen Niederschlag mehr bewirkte. Dieses wurde nun, nachdem das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Destillation unterworfen. Das Destillat reagirte nicht sauer, es war daher keine Essigsäure vorhanden. Der in der Retorte befindliche syrupdicke Rückstand war dunkelgefärbt und röthete das blaue Lakmuspapier stark. Es wurde mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Zinkoxyd so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelte. Die von dem überschüssigen kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit lieferte, nachdem sie mit gereinigter Thierkohle digerirt worden, beim Abdampfen eine Salzrinde von milchsaurem Zinkoxyd, welches sich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser löste. Aus dieser Lösung wurde das Zinkoxyd durch kohlensaures Kali, das Kali zum grössten Theile durch Weinsäure, und der Ueberschuss von dieser durch kohlensaures Blei entfernt. Nachdem das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt war, erhielt man durch Abdampfen des Filtrats eine fast farblose syrupdicke Flüssigkeit, welche von fixen Bestandtheilen nur noch eine Spur Kali enthielt, beim Erhitzen

Digitized by Google

auf Platinblech sich schwärzte und etwas Kohle hinterliess. Das ganze Verhalten dieser Flüssigkeit, besonders die Leichtlöslichkeit der damit dargestellten Salze in Wasser und Alkohol, lassen keinen Zweifel übrig, dass diese organische Säure Milchsäure war.

Der Schlamm, welcher bei Behandlung des Eiterextracts mit Alkohol (zur Gewinnung der Milchsäure) zurückgeblieben war, enthielt noch phosphorsauren Kalk, Magnesia, Fett, wenig Thierleim und etwas Eiweiss. Letzteres war durch den Alkohol theilweise coagulirt worden und liess sich leicht abschlämmen; unter der Lupe erschien es dann als regelmässig runde Kugeln.

Ein Theil frischer Eiter war, wie früher bemerkt, mit Aether übergossen worden und hatte in einer gut schliessenden Flasche so sechs Monate macerirt. Die Flüssigkeit war in zwei Schichten getheilt: Auf der untern wässerigen bräunlich gefärbten schwamm ein weisses käseartiges Magma, und darüber der schwach gelb gefärbte Aether. Es wurde versucht, den käseartigen Brei durch ein feines Colatorium von der Flüssigkeit zu trennen; aber jener lief mit durch und schied sich erst nach langem Stehen wieder von der wässrigen Flüssigkeit. Der davon geschiedene Aether hinterliess bei der Destillation viel gelbes Fett von unangenehmem rancidem Geruch und weicher butterartiger Consistenz. Auf Wasser schwamm es als ein gelbes Fettauge; mit kaltem Alkohol von 0,870 spec. Gew. geschüttelt, vertheilte es sich ohne gelöst zu werden, und senkte sich zu Boden. Mit Ammoniak bildete es durch Schütteln ein Liniment. Auf Platin erhitzt schäumte es stark, verkohlte dann, entzündete sich und brannte mit heller stark russender Flamme. Die wässrige, vom Aether abgeschiedene Flüssigkeit wurde filtrirt; in dem Filtrat fanden sich die schon oben bemerkten

Salze gelöst. Galläpfeltinctur brachte darin einen schmutzig-weissen Niederschlag hervor, wahrscheinlich von etwas gelöstem Eiweiss, vielleicht auch von wenig Leim herrührend. Auf dem Filter befand sich das oben erwähnte käseartige Magma, welches an den damit geschüttelten und erhitzten Aether noch viel Fett abgab. Alkohol zog daraus etwas Osmazom aus, welches sich schon beim Eindicken des Eiters durch den fleischbrühartigen Geruch bemerklich gemacht hatte. Was der Alkohol nicht gelöst hatte, wurde mit Wasser gekocht und etwas eingedampft, nach dem Erkalten hatte dieses die Consistenz eines dicken Schleimes, doch konnte keine feste Gallerte erhalten werden. Gallustinctur bewirkte damit einen flockigen Niederschlag; beim Erhitzen der Flüssigkeit auf Platinblech verbreitete der Rückstand den eigenthümlichen, beim Verbrennen thierischer Körper sich entwickelnden Geruch. Dieses liess auf die Anwesenheit von wenig Leim schliessen. Das nach der Behandlung mit Aether, Alkohol und Wasser zurückgebliebene, sehr wenig betragend, löste sich in Aetzlauge und wurde durch Säuren wieder flockig ausgeschieden, verhielt sich also wie geronnenes Eiweiss. Das Ergebniss dieser Analyse wäre mithin Kalk, Kali, Natron, Magnesia, Ammoniak, Phosphorsäure, Salzsäure, Milchsäure, Fett, Eiweiss, Osmazom, Leim, Wasser. Als Hauptbestandtheile (ihrer Quantität nach) dieses Eiters lassen sich phosphorsaurer Kalk, milchsaure Salze, Osmazom und Fett betrachten; besonders auffallend war die Menge des letztern.

Digitized by Google

Vierte Abtheilung.

Chemische Manipulation. Miscellen. Anzeigen

Der Thon, als Präservativ gegen Kesselstein in Dampfkesseln.

(Bericht über das von Chaix vorgeschlagene Mittel, die Incrustationen der Dampfkessel durch Kalksalze zu verhüten.)

Im XXII. Bande dieser Annalen S. 188 haben wir eine vorläufige Notiz über das neue von Herrn Chaix vorgeschlagene Mittel, den Absatz von Kesselstein zu verhüten, mitgetheilt, und uns sogleich vortheilhaft über dieses Mittel ausgesprochen. Wegen der täglichen sehr wichtigen Anwendung dieses Mittels glaubten wir damals die Mittheilung des blosen Factums nicht bis zur Erstattung des bezüglichen Berichtes verschieben zu dürfen, und nachdem dieser nun von Payen erstattet ist, freuen wir uns mehr, der Technik ein solches Mittel an die Hand gegeben, als unsere vorläufig ausgesprochenen Meinungen bestätigt zu sehen. Wenn wir wiederholen, dass der weisse Pfeifenthon dieses neue Mittel ist, so dürfen wir unsere Leser für au fait halten.

Die bisher gebrauchten Substanzen, um diesen Zweck zu erreichen, worunter die Kartoffeln den ersten Rang einnehmen, hatten den Nachtheil, die Flüssigkeit zähe und klebrig zu machen, wodurch sie leicht aufstieg und in die Dampfleitungsröhren gelangte. Zur See war sogar der dadurch zu Grunde gehende Vorrath ein hin-

reichender Grund, die Anwendung der Kartoffel aufzugeben, um so mehr, als man zur See genöthigt ist, immer einen Theil des eingekochten Kesselwassers ausfliessen zu lassen, damit sich kein Kochsalz im Kessel absetze. Hr. Chaix machte zuerst Versuche zur See, welche glücklich ausfielen, und er zeigte mehrere Zeugnisse von Seepräfecten und Capitänen vor. Die Commission überzeugte sich ebenfalls von der Wahrheit der Behauptung, indem sie in den ausgedehnten Werkstätten des Herrn Cavé Versuche anstellte.

Das Wasser, dessen sich Hr. Cavé zur Speisung seines Dampfkessels bedient, ist so wie jenes der Pariser Brunnen überhaupt, so sehr mit schwefelsaurem und kohlensaurem Kalke beladen, dass man, obgleich das Condensationswasser zur Speisung der Kessel benutzt wird, dennoch gezwungen ist, die Dampfgeneratoren alle 8 Tage zu reinigen, eine höchst mühselige Arbeit, welche, wenn es gut fällt, in 4 bis 5 Stunden geschehen ist, unter Umständen aber auch 2 bis 3 Tage dauert.

Der erste Versuch, den die Commission anstellte, wurde mit dem frisch gereinigten Dampfkessel einer Maschine von 10 Pferdekräften vorgenommen. Es wurden dabei 20 Pfund feiner mit Wasser angerührter Thon in den Kessel gegeben. Nach 8 Tagen, wo die Siederöhren gereinigt wurden, hatten sich nicht nur keine neue Incrustationen in denselben gebildet, sondern mehrere derjenigen, die noch von früher darin geblieben waren, hatten sich losgelöst, so dass der Apparat in einer halben Stunde durch einfaches Ausspülen in den gehörigen Zustand gesetzt wurde.

Die Commission steigerte nun ihre Forderungen und liess den Kessel 14 Tage lang ununterbrochen heitzen; es fand aber selbst jetzt nicht der geringste Absatz von

Digitized by Google

Kesselstein statt. Ein ähnliches Resultat gab ein dritter Versuch mit einem alten Kessel vorgenommen.

Die Wirkung des Thones unter diesen Umständen lässt sich leicht dadurch erklären, dass sich seine Theilchen in Folge ihrer Feinheit und Fähigkeit, Wasser einzusaugen, zwischen die andern festen Körper legen, dadurch ihre Oberflächen schlüpfrig halten und deren Agglutination verhindern. Es ist bekannt, dass mehrere Thonsorten als Surrogat der Seife angewendet werden, oder wenigstens ihr mit dem grössten Vortheile zugesetzt werden können. Die Wirkung des Thones ist demnach dieselbe, wie die der oben erwähnten organischen Substanzen, jedoch mit dem wesentlichen Unterschiede, dass der Thon diese Wirkung hervorbringt, ohne der Flüssigkeit eine klebrige, zähe Consistenz mitzutheilen.

Die Commission hält es für erwiesen, dass dieses Mittel die sicherste Gewährleistung gegen die Incrustationen bildet, wenn das zur Speisung der Kessel verwendete Wasser auch noch so kalkhaltig ist. Es ist jedoch nothwendig, dass der Thon selbst nicht zu lange in den Kesseln stehen bleibe, während dieselben nicht gebraucht werden, weil er sich sonst selbst fest absetzt und sich beim fernern Gebrauche nicht mehr losreisst und fein vertheilt.

Die Wichtigkeit, welche dieses neue Mittel für die Technik hat, sowohl wegen der daraus hervorgehenden Ersparung an Brennmaterial, längerer Dauer der Kessel, als auch wegen der grösseren Sicherheit gegen Explosionen, die sehr häufig von dem Kalksedimente veranlasst werden, rechtfertigt den Wunsch, dass dieses einfache Mittel bald allgemein bekannt und eingeführt werden möge.

Digitized by Google

Das Versilbern des Messings;

von J. C. Dernen in Bonn.

Die Operation des Versilberns messingener Gefässe ist eine von dem Pharmaceuten leicht auszuführende Operation, welche um so öfter und besser ausgeführt werden wird, je leichter die Mittel dazu zugänglich und je einfacher das Verfahren in der Erlernung und Praxis ist. Da diese Operation, wenn man sie selbst ausführt, sehr wohlfeil ist, so ist die Mittheilung des zweckmässigsten und kürzesten Verfahrens im Interesse der Leser des Journals. Es betrifft ja nicht nur die Kochpfannen des Pharmaceuten, sondern auch viele Gegenstände des selbstarbeitenden Physikers und Naturforschers, die dadurch nicht nur scheinbarer, sondern auch brauchbarer werden, wie z. B. Thermometer- und Barometerscalen, Pincetten, Gewichte, Stative u. dgl.

Der Verfasser der mitzutheilenden Notiz hat die Mühe übernommen, die so vielfach verschiedenen Verfahrungsarten einer praktischen Prüfung zu unterwerfen. Es sind gewisse Zusätze in allen, mehrere nur in einigen Vorschriften; die wichtigsten derselben sind zuerst der das Silber liefernde Stoff in allen Chlorsilber, und die Beizmittel gewöhnlich Kochsalz, Salmiak und Weinstein.

Das Messing und Kupfer zersetzt das feuchte Chlorsilber zwar ohne weiteres, allein es entsteht daraus keine Versilberung, weil die Reduction nur zwischen festen Körpern, also nur an wenigen Puncten stattfindet.

Die Anwendung des Kochsalzes hat den wesentlichen Zweck, das Chlorsilber in Auflösung zu bringen, wodurch dann die silberhaltige Flüssigkeit eine gleichmässige

Metallschichte auf allen Puncten der Messingfläche absetzt. Ganz in derselben Art wirkt auch der Salmiak, der ebenfalls auflösend auf das Chlorsilber wirkt, und zwar noch kräftiger. Wasserhelle Auflösungen von Chlorsilber in warmen Lösungen dieser beiden Stoffe versilbern augenblicklich das Messing und Rothkupfer, letzteres aber in allen Fällen langsamer und minder reichlich, wie diess aus dem Zinkgehalte des Messings sehr einleuchtend ist. Durch Kochen von Messing in einer Chlorsilber-Salmiaklösung wurde das Silber vollkommen gefällt, und zwar so reichlich, dass es nicht alle haften bleiben konnte. Gefälltes Silber auf Messing eingerieben, versilberte gar nicht; mit Kochsalz eingerieben nur sehr unbedeutend. Der Weinstein befördert sehr die Operation, indem er die Metallfläche immer durch Lösung jeder Oxydschichte, die oft unbemerkbar dünn seyn kann, in voller Reinheit erhält. Eine Menge Stoffe, die sonst hier und da beim Versilbern angewendet wurden, fand der Verfasser theils überflüssig, theils zweckwidrig, und es werden so folgende Stoffe: Glasgalle, Alaun, Zinkvitriol, Sublimat ganz entlassen.

Die Vorschrift zur kalten Versilberung reducirt sich demnach auf die folgende Zusammensetzung: 1 Th. Chlorsilber, 6 Th. Kochsalz und 6 Th. Weinstein. Dieses innig gemengte Pulver wird mit Wasser mittelst eines zarten Pölsterchens auf die reine Metallfläche eingerieben. Zur warmen Versilberung durch Glühen, welche aber minder bequem und besser vom Gürtler besorgt wird, wird empfohlen: 1 Th. Chlorsilber, 4 Th. Kochsalz, 4 Th. Salmiak, und um die Masse zu vermehren 4 Th. Glasgalle.

Es ist immer erfreulich, wenn ein handwerksmässiges unklares Verfahren auf wissenschaftliche Begründung

zurückgeführt wird, und es erwachsen der Praxis immer Vortheil daraus. *

(Journal f. pract. Chem. X. S. 343.)

Ueber die Goldscheidung vermittelst Schwefelsäure auf dem Münzhofe zu Petersburg.[1])

Die Mengen Gold und Silber, welche auf diesem Münzhofe jährlich geschieden werden, bestehen in Folgendem:

1) Gegen 350 Pud (das Pud zu 40 Pfunden, von 409 Grammen Gewicht) silberhaltiges Gold vom Ural, von denen $^2/_5$ der Krone, $^3/_5$ Privatbesitzern gehören; es enthält im Durchschnitt 7 pCt. Gold;

2) 1000 Pud goldhaltiges Silber vom Altai, der Krone gehörig; es enthält 3 pCt. Gold;

---

[1]) Aus dem so eben erschienenen Werke: Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere, von Gustav Rose; Berlin 1837 bei Sander, gr. 8. 641 S. Die oben mitgetheilten Notizen rühren ursprünglich von dem Herrn Obersten von Sobolewskoy her, und obgleich sie einen jetzt im Allgemeinen bekannten Process betreffen, so bietet dessen Ausführung in dem Münzhofe zu Petersburg so viel Eigenthümliches dar, dass die Mittheilung desselben zugleich zeitgemäss und erwünscht erscheint. Auf die Richtigkeit der Angaben kann man sich um so mehr verlassen, als Herr v. Sobolewskoy zugleich der Urheber dieser Methode ist. F. M.

3) 200 bis 250 Pud goldhaltiges Silber, ebenfalls der Krone gehörig; es enthält ½ pCt. Gold;

4) gegen 500 Pud goldhaltiges Silber von alten verschmolzenen Gefässen und andern Gegenständen, ebenfalls zu ½ pCt. Goldgehalt.

Diese Legirungen werden seit 1830 in Petersburg mittelst Schwefelsäure geschieden, wobei gegen die frühere Methode durch Salpetersäure jährlich über 200000 Rubel erspart werden. Man wendet hierbei folgendes Verfahren an.

Die zur Scheidung bestimmten Legirungen werden in Ipser Tiegeln zusammengeschmolzen; es kommt dabei nicht auf ein ganz genaues Verhältniss des Goldes zum Silber an; auch ist dasselbe fast stets verschieden, je nachdem man gerade mehr goldhaltiges Silber oder mehr silberhaltiges Gold zu scheiden hat; nur wird diess dabei beobachtet, dass die Gewichtsmenge des in der Legirung enthaltenen Goldes noch nicht die Hälfte der ganzen Legirung ausmache. Die geschmolzene Masse wird nun in der Art granulirt, dass man sie in ein mit Wasser gefülltes eisernes Gefäss giesst, in welchem man einen Quirl umgehen lässt; die granulirte Legirung wird so in Platingefässe vertheilt, dass jedes Gefäss 1½ bis 2 Pud enthält, und darauf mit Schwefelsäure in dem Verhältnisse übergossen, dass vier Theile Säure auf drei Theile des in der Legirung enthaltenen Silbers kommen. Man füllt auf diese Weise jetzt täglich 10—12 solcher Platingefässe, stellt diese sodann zusammen auf einen Herd, der sich unter einem Rauchfang befindet, welcher einen grossen Zug hat, und zündet nun unter dem Herde das Feuer an, welches man während der Dauer der Operation unterhält. Zur Heitzung bedient man sich des gespaltenen Holzes.

Die Auflösung dauert kürzere oder längere Zeit, je nachdem die Legirung mehr oder weniger Silber enthält; sie währt indess gewöhnlich 6—10 Stunden, und ist beendet, wenn die Entweichung der leicht an ihrem Geruche erkennbaren schwefeligen Säure aufgehört hat, und sich graue Dämpfe von Schwefelsäure zu entwickeln anfangen. Die Dämpfe werden dabei durch die hohe Esse ins Freie gelassen, ohne dass man von ihrer Entweichung selbst in der Nähe einen Nachtheil bemerkt; man hatte früher versucht, sie in einem besondern Apparate zu verdichten und von Wasser absorbiren zu lassen, allein die erhaltene Menge der verdichteten Säure war nur gering und die Operation wurde dadurch nur zu verwickelt, so dass man keinen Vortheil dabei fand.[1])

Nach vollendeter Auflösung wird die Flüssigkeit, die das schwefelsaure Silberoxyd enthält, in einem grossen und starken bleiernen Kessel abgegossen, der ebenfalls unter einem stark ziehenden Rauchfange steht, so dass

---

[1]) Auf der andern Seite ist in dem eben im Baue begriffenen sehr grossartigen Münzgebäude zu Wien dennoch wieder dieselbe Idee zur Ausführung gebracht. In den Souterrains dieses Gebäudes befinden sich zwei neue Bleikammern von sehr solider und zweckmässiger Construction, durch welche hindurch die Dämpfe von Schwefel- und schwefeliger Säure vermöge eines Luftzuges, dessen vis motrix in letzter Instanz die Wärme ist, hindurch gehen müssen, um sie in derselben theils zu condensiren, theils durch den gewöhnlichen Schwefelsäureprocess zu Gute zu machen. Die Erfahrung muss erst lehren, wie die hier zu erwartenden Resultate mit jenen des Petersburger Münzhofes übereinstimmen. Da man in Wien auch die schwefelige Säure zu Gute machen will, welches in Petersburg nicht geschah, so scheint hierin ein Unterschied der Ergebnisse zu erwarten zu seyn. F. M.

Digitized by Google

auch hier die Dämpfe ohne Nachtheil fortgeschafft werden. Das Gold bleibt auf dem Boden der Platingefässe in pulverförmiger Gestalt zurück; es hat eine grauliche Farbe und enthält noch Silber, und wird daher von Neuem mit etwas Schwefelsäure, deren Menge sich nach den Umständen richtet, versetzt, und damit 2 bis 3 Stunden erwärmt; nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit, die nun noch viel freie Säure enthält, in einen besondern Kessel abgegossen und zu einer anderen Auflösung aufbewahrt. Das rückständige Gold wird aber nun mit kochendem Wasser mehrmals ausgewaschen und darauf getrocknet und geschmolzen. Die zuerst abgegossene Flüssigkeit, welche den grössten Theil des schwefelsauren Silberoxyds enthält, wird, nachdem sie sich abgekühlt hat, in mehrere hölzerne Kasten, die inwendig mit Blei ausgelegt sind, vertheilt, mit Wasser verdünnt und durch Wasserdämpfe erwärmt, die mittelst bleiernen Röhren aus einem Dampfkessel von 20 Kubikfuss Inhalt in die Kasten geleitet werden. Nachdem die erwärmte Flüssigkeit genug schwefelsaures Silberoxyd aufgenommen hat, wird sie durch Filzsäcke in andere mit Bleiplatten ausgelegte hölzerne Kasten filtrirt. Man legt in diese darauf mehrere Kupferstangen und erwärmt die Flüssigkeit durch Wasserdämpfe wie vorher, wobei nun das Silber niedergeschlagen und das hineingelegte Kupfer aufgelöst wird. Wenn sich die Flüssigkeit bei einer angestellten Probe nicht mehr durch Kochsalzauflösung trübt, wird sie vermittelst Heber von dem präcipitirten Silber abgesondert und auf Kupfervitriol benutzt, das Silber mit kochendem Wasser sehr gut ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen.

Das Gold wird bei dieser Operation gewöhnlich von einem Gehalte von 99,666, das Silber von 99,0 bis

Digitized by Google

99,5 erhalten. Von dieser Beschaffenheit werden die Metalle in die Münzwerkstätten abgegeben, und dort nach Vorschrift legirt und vermünzt.

Auszug aus den Abhandlungen des Hrn. Payen über knollenförmige Oxydationen des Eisens.

Die Herren Bürgermeister und Ingenieure von Grenoble zeigten vor 4 Jahren das Daseyn von vielen Knollen in den Wasserleitungen der Stadt an; diese hatten schon einige Jahre nach dem Legen der Röhren den Durchgang so verstopft und verringert, dass kaum die Hälfte der berechneten nothwendigen Menge Wasser durchfloss. Man begreift, dass ein solcher Zustand der Dinge Unruhe erregte; auch rief man die Mitwirkung der Gelehrten auf, um die Ursachen aufzusuchen und die Mittel dagegen anzugeben.

Mehrere Chemiker bemühten sich nun, das Ergebniss ihres Nachdenkens mitzutheilen. Aus diesen Streitigkeiten entstanden zwei Theorien; hier wird die angeführt, welche endlich den Sieg davon trug.

Man erinnert sich, dass Hr. Payen zu dieser Zeit der Acad. des sciences eine Abhandlung übergab, über eine von ihm entdeckte allgemeine Eigenschaft aller alkalischen Auflösungen, die Oxydation des Eisens zu verhindern.

Der Verfasser hatte bei dieser Gelegenheit gewisse denkwürdige Eigenthümlichkeiten in der Oxydation des Eisens wahrgenommen, die bei Einfluss von lufthaltigem, sehr schwach alkalischem Wasser eintreten, und er zögerte nicht, die enormen knollenförmigen Bildungen von Grenoble den analogen Thatsachen anzureihen, die er künstlich, nach Willkühr in seinem Laboratorium erhielt.

Wir erwähnen hier der Hauptsache nach die Thatsachen, die als Grundlage dienten, und die Beweise der fraglichen Theorie, welche überdiess durch die Beobachtungen der Herren Vicat, Gaymard, Gras, Croret, Chaper, Corrèze und Breton bestätigt wird.

Wenn die alkalische Reaction von lufthaltigem Wasser zu schwach ist, um das Eisen. Stahl und Roheisen vor Oxydation zu schützen, so oxydirt sich das zuerst durch den im Wasser absorbirten Sauerstoff angegriffene Metall nur an gewissen Puncten, wo fremde Körper sich ansetzten; die fortwährende Production von Oxyd, von denselben Puncten ausgehend, bedingt natürlich die Auswüchse, welche man Eisentuberkeln nennt. Das graue Roheisen wird leichter angegriffen als das geschmeidige Eisen und das weisse Roheisen, in der Art, dass wenn Bruchstücke des ersteren auf einer Platte von Eisenblech oder weissem Roheisen der Oxydation ausgesetzt wurden, man die knollenförmige Bildung von den genannten Bruchstücken ausgehen und zu voluminösen Tuberkeln anwachsen sah. Proben dieser Producte wurden von Herrn Payen an Herrn Becquerel und dem Laboratorium des Herrn Dumas übergeben. Man weiss, dass Gusseisen Theile von grauem Roheisen mit danebenliegenden Theilen von weissem Roheisen zeigt.

Zusatz einer geringen Menge Chlornatrium beschleunigt die beschriebenen Wirkungen so, dass sie in weni-

ger als einer Minute eintreten, in einer gesättigten Lösung von Kochsalz und kohlensaurem Natron, die dann mit dem 75fachen Volum lufthaltigen Wassers verdünnt wird. Diese Reactionen erzeugen zuerst weissliches Eisenoxydulhydrat, welches sehr lange in diesem Zustande bleibt, an den Theilen, welche mit dem Metall oder mit dem sich erzeugenden Oxyde in Berührung sind. Der Verfasser fand weisses Eisenoxydulhydrat auf den Wänden der Glasgefässe in einem Abstande von 0,1^{m} von dem Punkt, wo es sich auf dem Eisen bildete, und wovon es stufenweise weggestossen worden war. Die von dem Eisenoxydul bedeckten Antheile der Tuberkeln gingen von Weiss mehr und mehr ins Dunkelgrünbraune, dann an den oberen Lagen ins Orangegelbe über. Die Analyse der an verschiedenen Stücken Roheisen gesammelten knollenförmigen Oxydation ergab immer die 3 Oxyde, (FeO), ($FeO + Fe_2O_3$), (Fe_2O_3) in verschiedenen Verhältnissen, die von dem Metall abgesondert sich sowohl in der Luft als im Wasser schnell in die beiden letzteren Oxyde umwandelten. Das Verhältniss des Eisenoxydoxyduls wird immer grösser; endlich findet sich immer auch kohlensaures Eisen und Kieselerde darin, welche ohne Zweifel durch Oxydation des Siliciumeisens entstehen. Wenn die Tuberkeln in einer kochsalzhaltigen Auflösung entstehen, so bildet sich ausserdem Eisenchlorür. Wasser, welches 0,002 reines Natron und 0,006 Chlornatrium enthält, erzeugt Oxydationen, welche sich nach allen Richtungen in wurmförmigen oder sehr verlängerten Gestalten ausbreiten, auf der Oberfläche der Metallplatten oder der Gefässwände verlängern sie sich selbst vereinzelt in die Flüssigkeit. An den Theilen, wo die Oxydation sich bildete, enthält das Roheisen ein

Digitized by Google

grösseres Verhältniss Graphit, es ist schwärzlich und leicht brüchig geworden.

Diese Resultate stimmen völlig mit den von Berthier (mit den Tuberkeln von Grenoble und dem durch Meerwasser veränderten Roheisen) angestellten Analysen überein. In ersterem findet man ohne Zweifel mehr Oxydul, wie dieser Gelehrte zeigte, wenn man sie in dem Augenblick, wo sie von den Leitungen abgelöst werden, untersuchen kann.

Gegenwärtig nimmt man allgemein an, dass die Bildung der Tuberkeln von der Oxydation des Roheisens herrührt. Verschiedenen als Stütze angeführten Thatsachen, welche die Abwesenheit der Tuberkeln in allen Leitungen aus anderen Substanzen, wodurch das Wasser von Grenoble strömt, zeigen, muss man noch die Unmöglichkeit der Annahme beifügen, dass kohlensaures Eisen in lufthaltigem Wasser in Eisenoxydul und magnetisches Oxyd übergehe; diess schliesst die Theorie aus, nach welcher man diese Bildungen durch die Ablagerungen und die Verwandlung des durch das Wasser mit fortgerissenen kohlensauren Eisenoxyduls zu erklären suchte.

Glücklicherweise vermehren alle die Mittel, welche die eisernen Leitungen vor den Tuberkeln schützen sollen, die Dauer der Substanz, indem sie dadurch ausserdem den gewöhnlichen Ursachen des Verderbens besser widerstehen. Hierzu sind von doppeltem Nutzen sowohl der Anwurf von hydraulischem Kalk, wie auch mit Bleioxyd gekochtes Leinöl, das mit Erfolg in den eisernen Röhren der schönen Maschinen von Huelgoat angewendet wird. — In eine zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllten Flasche, in welchem $^1/_{200}$ Kali aufgelöst

war, tauchte man eine vollkommen polirte Eisenplatte und eine Goldplatte ein; an jede dieser Platten war ein Drath aus dem nämlichen Metall befestigt, der durch einen Kork ging. Nach 18 Monaten besass das Eisen noch seinen Glanz, kein Tuberkel hatte sich gebildet und alles zeigte an, dass das Metall keine bemerkliche Veränderung erlitten hatte.

Der Golddrath und der Eisendrath wurden mit einem Multiplicator in Verbindung gebracht; man erhielt eine Abweichung von 35°, und die Magnetnadel stellte sich, nachdem sie einige Zeit oscillirt hatte, von neuem auf 0°; unterbrach man die Communication und stellte sie sogleich wieder her, so war die Magnetnadel nicht mehr abgewichen; liess man die Kette ¼ Stunde offen, so stellte sich die Nadel auf 25°; nach halbstündiger Unterbrechung wich sie von Neuem auf 35° ab. Dieser Versuch wurde mit gleichem Resultate sehr oft wiederholt. Die hervorgebrachte Strömung ist also das Resultat einer ähnlichen Entladung, wie die einer Leidner Flasche. Wenn also das Eisen in Berührung mit alkalischem Wasser ist, so wird das Metall nach und nach negativ und das Wasser positiv elektrisch, wie wenn eine chemische Einwirkung unter ihnen statt fände. Beide Electricitäten bleiben ohngeachtet ihrer gegenseitigen Anziehung auf der Berührungsfläche im Gleichgewicht, da sie nicht überspringen können. Sie vereinigen sich nur, wenn man mittelst eines Gold- oder Platindrathes die Communication zwischen dem Eisen und der Auflösung bewerkstelligt. Hieraus geht hervor, dass das fortwährend negative Eisen sich in dem günstigsten Zustande befindet, um sich nicht mit dem Sauerstoff der in der Auflösung enthaltenen Luft zu verbinden; woher rührt es aber, dass wenn man dem alkalischen Wasser etwas

Digitized by Google

Salzwasser zusetzt, man keine momentanen Entladungen hat, sondern einen fortwährenden Strom, der bezeigt, dass das Eisen ohne Unterbrechung angegriffen wird? Diess rührt zum Theil daher, dass die Elemente des Kochsalzes sich unter dem Einfluss der elektrischen Zustände des Eisens und des alkalischen Wassers trennen: die so begonnene Einwirkung setzt sich dann fort.

Diese sonderbare, von den Berichterstattern gegebene Erklärung liefert einen neuen Beweis des merkwürdigen Phänomens der Conservation der Geräthe von Eisen, Roheisen und Stahl in hinlänglich alkalischen Auflösungen; sie erklärt, wie ein zu geringes Verhältniss Alkali, oder die Dazwischenkunft eines fremden veränderlichen Körpers örtliche Oxydationen und folglich die knollenförmigen Auswüchse erzeugt. Die bis jetzt unbekannte, zuerst so beunruhigende Ursache dieser Productionen ist nun gegenwärtig nicht mehr zweifelhaft und die Anordnung der Schutzmittel ist deutlich angegeben; ein hinlänglich lange dauernder Versuch im Grossen wird uns lehren, welche Agentien man zur Erreichung dieses Zwecks vorziehen muss, welcher so lebhaft die Wohlfahrt unserer Eisenwerke und den Erfolg der Wasservertheilungen in den Städten u. s. w. interessirt.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LIII. p. 405.)

Digitized by Google

Ueber die Conservation frischer Gemüse; von *Braconnot.*

In der Haushaltung werden zur Conservation frischer Gemüse gewöhnlich zwei Methoden in Anwendung gebracht: man bedeckt sie mit einer gesättigten Auflösung von Kochsalz oder man setzt sie auch in genau verschlossenen Gefässen, je nach ihrer Natur mehr oder weniger lang der Temperatur des kochenden Wassers aus. Dieses letztere Verfahren hat nicht, wie das erste, das Unangenehme, den Gemüsen einen salzigen Geschmack mitzutheilen; allein wegen der Schwierigkeiten oder der kleinlichen Sorgfalt, welche es erfordert, wird es in Haushaltungen nur zur Conservation kleiner Erbsen oder einiger Früchte angewendet; bis auf einen gewissen Punkt ersetzt man es wirklich, indem man die vorher gekochten und gut abgetropften Gemüse mit einer Lage Butter oder etwas flüssig gemachtem Fette bedeckt. So bewahrt man sich, als Wintervorrath in kleinen Gefässen, den Sauerampfer auf; allein dieser erhält öfters einen unangenehmen Geschmack, der ohne Zweifel von ein wenig Luft herrührt, welche schwierig vollkommen auszutreiben ist, und ausserdem ist das Fett, welches als Decke diente, nicht mehr zu Nahrungszwecken dienlich. In der Hoffnung, diese verschiedenen Unannehmlichkeiten zu heben, stellte ich zahlreiche Versuche an, wovon die meisten fruchtlos waren. So fand ich, den Beobachtungen von Pringle entgegen, dass schwache Alkalien, anstatt die faule Gährung zu verspäten, sie beträchtlich beschleunigten; ich versuchte auch die Säuren, unter welchen die schweflige Säure von Erfolg zu seyn schien, da ihre gäh-

rungswidrigen Eigenschaften schon lange bekannt sind und sie überdiess neulich von J. Davy zum Conserviren anatomischer Präparate anempfohlen wurde. Sie besitzt vor den anderen Säuren einen Vorzug, welcher sie mit Vortheil anzuwenden erlaubt; sie besitzt nämlich zu den organischen Geweben eine so schwache Verwandtschaft, dass schon die Wärme hinreicht sie vollkommen auszutreiben.

Obschon es mir mit dieser Säure gelang, alle Arten von frischen Gemüsen längere Zeit ohne Veränderung aufzubewahren, so muss man doch zugeben, dass diejenigen, die von Natur eine zähe Textur besitzen, mit der Zeit mehr Cohäsion erlangen, so dass das Kochen derselben so schwierig wird, dass diese Aufbewahrungsmethode bei ihnen nicht empfohlen werden kann. Dieses Hartwerden rührt nicht, wie man vermuthen könnte, von der schwefeligen Säure her, sondern es ist Wirkung der Zeit. Man weiss in der That, dass frisch eingesammelte Gemüse sich ungleich leichter weich kochen, als wenn sie einige Tage der Luft ausgesetzt waren, selbst bei der Vorsicht, sie mit Wasser zu benetzen. Um diese Wirkung zu erforschen, füllte ich eine Flasche mit frisch gesammelten jungen Bohnen in der Hülse an und setzte die Flasche nach genauem Verschliessen in einem Wasserbade der Siedhitze aus. Sie besassen noch einige Monate nachher ihre schön grüne Farbe; allein 5 Stunden lang fortgesetztes Sieden in Salzwasser reichten zum Weichwerden nicht hin, welches erst mit einer schwachen Kalilösung bewerkstelligt wurde. Grüne Erbsen, auf dieselbe Art aufbewahrt, kamen in Gährung und liessen sich nicht besser kochen.

Ich will die von mir erhaltenen genügenden Resultate anführen. Den 1. October 1836 füllte man mit

Digitized by Google

frisch eingesammeltem Saucrampfer ein Fass zu $^3/_4$ an, dessen Oeffnung mit einem Eisendrath versehen war, um einen Schwefeldocht daran aufzuhängen; er wurde angezündet und das Fass geschlossen, nachdem man vorher ein Brettstück auf die Blätter gelegt hatte, um sie vor den Stücken des brennenden Schwefeldochtes zu schützen. Nach einiger Zeit wurde das Fass bewegt, um die Oberfläche der Blätter mit der schwefligen Säure in Berührung zu bringen, die nach und nach absorbirt wurde. Man schwefelte noch zweimal unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln. Der Sauerampfer schien alsdann, nachdem er sein Vegetationswasser hatte fahren lassen, gekocht zu seyn. Man brachte Alles in Töpfe von Steingut, die in den Keller gestellt wurden ohne andere Vorsorge, als sie mit Pergament zu bedecken. Der ganze Vorrath von Sauerampfer wurde in dem Laufe des Winters verzehrt, und das, was am 11. April noch übrig war, war vollkommen gut erhalten. Will man denselben benutzen, so lässt man ihn einige Stunden in Wasser weichen. Das Kochen erfordert nicht mehr Zeit als bei frisch eingesammeltem Sauerampfer, und er ist, wenn er schicklich zubereitet wurde, von ebenso angenehmem Geschmack.

Den 5. Juli wurde zarter, in die Höhe geschossener römischer Lattig der Wirkung der schwefligen Säure ausgesetzt; er absorbirte von diesem Gase hinlänglich, und nahm ein kleineres Volum ein, indem er den grössten Theil seines Vegetationswassers abgab; er wurde mit einem grossen Theil dieses Wassers in den Keller gestellt und mit Pergament bedeckt. Dieser Lattig lieferte, vorher 12 Stunden lang in Wasser eingeweicht, während des Winters zu wiederholten Malen eine sehr gute Speise, bis zum 2. April, wo nichts mehr übrig

war. Gewöhnlicher Lattig und Endivie gaben gleichfalls gute Resultate.

Den 19. Mai wurden Spargeln wie oben geschwefelt; sie erweichten, indem sie einen Theil ihres Vegetationswassers verloren; sie wurden mit dem nämlichen Wasser in einem bedeckten Topfe in den Keller gestellt; sie bildeten, in verschiedenen Zeiträumen, besonders im Winter, ein allgemein sehr beliebtes Gericht. Der Vorrath dieser Spargeln war den folgenden 7. April noch nicht erschöpft; man brachte sie 24 Stunden lang zum Abwaschen in Wasser, warf sie dann in einen mit einem Deckel versehenen eisernen Topf mit kochendem Wasser und unterhielt das Kochen ohngefähr 1 1/2 Stunden lang, welche Zeit sie zum Weichwerden erforderten. Schicklich zugerichtet hatten diese Spargeln das schönste Aussehen, und wurden für sehr gut befunden.

Man begreift leicht nach dem Vorhergehenden, dass es leicht seyn wird, mit Hülfe der schwefligen Säure, unter den angeführten Umständen angewendet, ohne die geringste Schwierigkeit beträchtliche Quantitäten von Nahrungsmitteln zu conserviren, um sie für den Bedarf von Hospitälern, der Marine und andern Anstalten verwenden zu können. Man könnte dem Schwefeldocht die durch andere Mittel entwickelte schweflige Säure substituiren; allein ich wiederhole es, dass diese Säure um so vortheilhafter angewendet werden kann, je mehr man zarte vegetabilische Substanzen wählt, die leicht weich zu kochen sind.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXIV. p. 170.)

Digitized by Google

Leichte Reaction des Sprudelsinters von Karlsbad auf Flusssäure.

Bekanntlich entdeckte zuerst Berzelius[1]) das Fluor unter den Bestandtheilen des Karlsbader Wassers, freilich auf eine indirecte Weise, indem er es in dem Sprudelsinter der Quellen nachwies, ein Beweis, dem übrigens nichts an seiner Schärfe fehlt. Berzelius brachte den Sprudelstein pulverisirt in einen Platintiegel, übergoss ihn mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzte das Gemenge gelinde, wobei sich eine leichte Aetzung in einem darüber gelegten Uhrglase zeigte. Blos in der Absicht, durch eigene Ansicht von diesem interessanten Versuche Kenntniss zu erhalten, wurde er mit einem Stückchen Sinter, welches auf einer Reise durch Karlsbad an der Quelle selbst erhalten wurde, wiederholt. Es zeigte sich mehrmals, dass die Aetzung durch die entweichende Masse von kohlensaurem Gase sehr verhindert wurde, und oft nur zweifelhafte Spuren davon hinterliess. Man goss nun auf eine frische Portion gepulverten Sinters concentrirte Essigsäure, um zuerst den kohlensauren Kalk zu entfernen; in der Wärme löste sich das meiste auf, bis auf ein schweres rothbraunes Pulver, welches mehrmal mit Wasser ausgewaschen, als feuchte Masse in einen Platintiegel eingetragen und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wurde. Es zeigte sich ein schwaches Aufbrausen und sogleich bemerkte man den eigenthümlichen Geruch einer verdünnten Flusssäure. Es wurde ein Uhrglas darüber gesetzt und das Gemenge ohne weitere absichtliche Erwärmung stehen gelassen.

---

[1]) Vergl. Gilbert's Annalen Bd. 74. S. 158.

Digitized by Google

Nach einer halben Stunde war die ganze in den Tiegel hineinragende Glasfläche so stark und gleichmässig geätzt, dass sie mit dem Nagel bestrichen einen unangenehmen schleifenden Ton gab. F. M.

Kitte für Chemiker und Pharmaceuten.

Eine nicht unbedeutende Zahl von Kitten zu verschiedenen Zwecken, wo man saure, alkalische, wässrige, weingeistige und noch mancherlei Dämpfe abzuschliessen hat, sind im pharmaceutischen Publikum bekannt und angewendet. Unterdessen weiss jeder Praktiker, dass fast alle Kitte ein Uebel sind, und dass man oft an einer Kittstelle mehr Arbeit hat, luftdichten Schluss zu bewirken, als an 10 Korkstopfen. Die folgenden Kitte, welche minder bekannt sind, werden von Herrn Bopp, dem erfahrnen Laboranten in der chemischen Fabrik von Brosche in Prag, vielfach angewendet, und haben sich durch längere Erfahrung sehr gut bewährt. Herr Bopp hat die Güte gehabt, die Mittheilung dieser Kitte in den Annalen zu gestatten.

Ein vorzüglicher Kitt für saure Dämpfe wird aus krystallinischem Gypse, wie er in chemischen Fabriken bei der Darstellung der Weinsäure, der Phosphor- und Citronensäure als Nebenproduct abfällt, mit $^1/_{10}$ Roggenmehl innig vermengt und mit Wasser zum Teige angeknetet. — In jedem chemischen und pharmaceutischen Laboratorium fällt dieser Stoff ebenfalls häufig ab, und

man braucht nur auf seine Anwendbarkeit aufmerksam zu machen, um ihn in dergleichen Fällen vor dem Wegwerfen zu bewahren.

Ein ähnlicher Kitt wird aus gemeinem Pfeifenthon mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Glaubersalz bereitet.

Auch aus Kalk und Glaubersalzlösung soll ein guter Kitt entstehen, der wohl minder für saure Dämpfe passen mag; das Verhältniss soll seyn auf 1 Zentner Kalk 40 Pfund Glaubersalz. F. M.

Erhaltung metallener Hähne.

Metallene Hähne an physikalischen Instrumenten, wie Luftpumpe, Handpumpe, Gasbehälter, Glasglocken, Manometer etc. gewöhne man sich während des Nichtgebrauches dieser Instrumente so zu stellen, *dass der Hahn geöffnet ist.* Alsdann ist derjenige Theil des Hahns, welcher luftdicht schliessen muss, in inniger Berührung mit der ihn umgebenden Hülse, und dadurch frei von aller Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit. Ist hingegen der Hahn geschlossen, so sind seine beiden massiven Wände im Canal der Röhre der Einwirkung der Luft ausgesetzt, und man kann von Glück sagen, wenn man mit zwei schwarzen Flecken von der Grösse der Röhrenöffnung davon kommt. Oft aber fressen sich auch Grübchen in den Hahn, die ihn bald ganz un-

brauchbar machen. Ohne die oben angegebene Vorsicht verderben die Instrumente weit mehr durch den Nichtgebrauch als den Gebrauch, und eine dadurch gemachte höchst unangenehme Erfahrung an einem werthvollen Instrumente, veranlasst zu dieser Mittheilung, um andern eine Wiederholung der Erfahrung zu ersparen.

Das Springen der Gläser zu verhüten.

Um Glas gegen Abwechselungen der Temperatur minder empfindlich zu machen, hat man bekanntlich schon lange das Auskochen und langsame Erkalten in einer grossen Masse Wasser angewendet. Dieser Zweck soll noch leichter erreicht werden, wenn man statt des Wassers eine Kochsalzlösung von 1,2 spec. Gew. nimmt. Der dadurch veranlasste höhere Siedepunkt bewirkt ein Ablassen (Tempern) des Glases, welches es zur plötzlichen Annahme aller andern in der Nähe des gewöhnlichen Siedepunctes liegenden Temperaturen noch geschickter macht.

Digitized by Google

Anzeige
wegen einer Lebensbeschreibung des verstorbenen Geheimen Hofrathes, Prof. Dr. Trommsdorff zu Erfurt.

Es ist gewiss dem Wunsche der zahlreichen Freunde Trommsdorff's entsprechend, wenn sie durch dessen vollständige Lebensbeschreibung veranlasst werden, den Zeitraum in Gedanken nochmals zu durchwandern, den sie während seines thätigen und ereignissvollen Lebens, als leiblich oder geistig ihm Verwandte, Befreundete oder Zeitgenossen mit ihm durchschritten haben. — Der Unterzeichnete, einer der Schwiegersöhne des Verewigten, der ihm in den letzten 17 Jahren, als Mitglied der Familie, als Lehrer an seinem Institut und als Secretair der Academie, deren Director Trommsdorff war, näher als jeder andere gestanden, hat es unternommen, diese Lebensbeschreibung zu liefern. Er hofft die Schwierigkeiten, die mit deren Abfassung verbunden sind, so weit zu beseitigen, dass dieselbe zur Neujahrsmesse erscheinen kann. Sie wird, in Octav gedruckt, etwa 3/4 eines Alphabets anfüllen, und zu billigem Preise in einer des Gegenstandes würdigen Ausstattung bei einer soliden Buchhandlung erscheinen.

Dr. J. G. W. Mensing,
Professor am Königl. Gymnasium zu Erfurt und best. Secretair der dortigen Academie g. W.

Berichtigung.

In der Abhandlung von Malaguti über den Ozockerit (diese Annalen Bd. XXIII. S. 286) wird auf die Arbeiten eines gewissen Herrn Schrotfer Bezug genommen. Da sich kein bestimmtes Citat vorfindet, so wurde der Fehler nicht sogleich bemerkt, der hierdurch rectificirt wird. Statt Schrotfer ist zu lesen: Anton Schrötter, Professor der Chemie und Physik am Joanneum zu Grätz. Der Originalaufsatz befindet sich in Baumgartner's Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften, Bd. IV. S. 173, woraus er in die Bibliotheque universelle mit dem oben erwähnten Fehler übergegangen ist, und hieraus erhielt Malaguti seine Notiz und trug den Fehler in sein Memoire, welches sich im 65sten Bande der Annales de Chimie et de Physique befindet, über.

F. M.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXIV. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht
über neue Entdeckungen und Erweiterungen im Gebiete der Pharmacie und der dahin einschlagenden Wissenschaften, für das Jahr 1837; von Dr. *Mohr.*

Einleitung und Uebersicht.

Das abgelaufene Jahr hat die Summe unseres Wissens wieder um ein Bedeutendes vermehrt. Die Haupttendenz einer Zeit in jeder Wissenschaft wird durch die ersten Geister bezeichnet, indem diese in ein unerforschtes Terrain Bahn brechen. Geschieht diess mit Erfolg, so finden sich Hände genug, die eröffnete Ader auszubeuten, und in dieser Vertheilung der geistigen Arbeit, die zuerst de Prony von Adam Smith's Beispiele an der Stecknadelfabrikation auf die Fabrication der Logarithmen übertrug, liegt der Grund des ungeheuren Materials, welches jedes abgelaufene Jahr dem errungenen Capital hinzufügt.

Aber nicht nur das Bestreben des Fortschreitens, auch der Geist der Prüfung und Reform ist in die Wissenschaft eingedrungen, und wir haben wiederum wichtige einflussreiche Beispiele davon vorzuweisen.

Manche erlangte Wahrheiten gehen längere Zeit gestützt auf die Autorität ihrer Begründer, als solche weiter fort, ohne dass eine neue Prüfung derselben vorgenommen wird, sey es nun, dass man es für zu gefährlich hält, mit der Autorität des bisherigen Bürgen in Collision zu kommen, oder dass die Wiederholung der Versuche mit abschreckenden Schwierigkeiten verbunden ist. So war der Gay-Lussac-Dalton'sche Ausdehnungscoefficient trockner Gasarten zu 0,00375 für 1° C. mehr als 30 Jahre lang im Gebrauch, bis er endlich, nach sehr genauer Prüfung, um ein namhaftes fehlerhaft befunden wurde; Differenzen die aus diesem Fehler entspringen, sind ohne Zweifel von Vielen beobachtet worden, allein die Quelle desselben wurde stets andern Ursachen zugeschrieben. Es kann uns wenigstens dieses Factum veranlassen, mit der Genauigkeit langer Decimalen, auch wenn sie sich im Gebrauche bewähren, bescheiden aufzutreten.

Fügen wir als Belege von Reformen und Prüfungen noch hinzu, dass ebenfalls Rudberg vor einigen Jahren die Meinung, dass die Dämpfe die Temperatur der Flüssigkeiten besässen, woraus sie entstehen, widerlegt hat; dass sich der Einfluss des Kochgefässes nur auf die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, aber nicht auf die Dämpfe erstreckt; dass sich die Vertheilung der Electricität in isolirten Leitern ganz anders herausgestellt hat, als sie in Lehrbüchern beschrieben wird; dass bei Verbindung von Säuren und Alkalien kein electrischer Strom entstehe; dass geladene Goldblattelectrometer, nach Harris, stundenlang in Vacuum divergirend bleiben, so müssen wir mit Bescheidenheit zugeben, dass in den als begründet angenommenen Thatsachen wohl noch manche Irrthümer enthalten seyn mögen, die ein glück-

licher Zufall oder eine sorgfältige Sichtung an den Tag bringen muss, und hier ist oft ein entdeckter Irrthum höher anzuschlagen, als eine neue gewonnene Wahrheit.

Der Erfolg des verflossenen Jahres kann im Allgemeinen als ein genügender erkannt werden, obgleich in keiner der hier zu behandelnden Disciplinen eingreifende und umwälzende Veränderungen statt fanden; denn, so sehr diese auch die Neugierde und das Intresse des Naturforschers in Anspruch nehmen, so muss eine geschlossene Erkenntniss doch als das letzte Ziel der Naturforschung angesehen werden, selbst wenn sie minder unterhaltend ist, als die fortschreitende Entwicklung.

Da die rein pharmaceutischen Gegenstände, als Haupttendenz dieser Annalen, meistens schon im Verlaufe des Jahres mitgetheilt wurden, und zwar mit Hintansetzung der angränzenden Disciplinen, so sind wir es der wissenschaftlichen Richtung der heutigen Pharmacie und der vielseitigen Ausbildung ihrer Pfleger schuldig, von diesen angränzenden Zweigen ein vollständiges, aber gedrängtes und mit Motiven versehenes Resüme zu geben, damit auch ohne Beschaffung anderweitiger gelehrter Hülfsmittel eine zeitgemässe Fortbildung in diesen Zweigen möglich werde.

Nicht alle Zweige der Physik haben für unsern Gesichtspunct gleiches Intresse; besonders aber diejenigen, welche mit chemischen Erscheinungen in einem nahen Zusammenhange stehen, die Lehre von der Wärme und Electricität, während z. B. theoretische Mechanik, Akustik, Optik u. dgl. ferner liegen.

Die *Wärmelehre* hat sich vielfacher, obgleich minder bedeutender Erweiterungen, als in den verflossenen Jahren zu erfreuen. Mit besonderm Fleisse ist die Thermo- und Pyrometrie studirt worden.

Digitized by Google

Rudberg hat eine sehr vollkommene und gediegene Anleitung zur Verfertigung absolut richtiger Normalthermometer gegeben, und ist dabei auf die Rectification des Ausdehnungscoefficienten[1]) trockner Gasarten gekommen, welches Resultat hierhin gehört, und nur beispielsweise oben hervorgehoben wurde.

Pouillet hat durch Anwendung der festen Kohlensäure den Gang des Weingeistthermometers bis auf sehr tiefe Grade unter dem Gefrierpuncte untersucht und dadurch unsere sehr unvollkommenen und schwankenden Kenntnisse über diesen Punct befestigt. Er hat mit Glück die Ablenkungen der Magnetnadel durch den thermoelectrischen Strom, sowohl bei hohen als niedern Temperaturen, als subsidiarisch eingeführt. Auch die Pyrometrie ist von demselben mit Erfolg behandelt worden. Das Normalinstrument bleibt dabei immer das Luftpyrometer. Die erhaltenen Zahlenresultate werden durch Substitution des damals noch unbekannten Rudberg'schen Coefficienten um ein geringes geändert.

Die Melloni'schen Versuche sind in dem begonnenen Maasse nicht fortgesetzt worden; man könnte jedoch sagen, dass deren schon mehr vorhanden sind, als man bis jetzt mit der Theorie hat verbinden können. Diese Versuche sind von einer Commission der Pariser Academie wiederholt und bestätigt gefunden worden. Die Ansicht, dass die Wärme eine Vibration ponderabler Stoffe und selbst kein Stoff sey, die aus den Versuchen hervorgeht, gewinnt immer mehr Eingang und wird auch schon

---

[1]) Wird in einem der folgenden Hefte ausführlicher mitgetheilt werden. D. R.

in den Lehrbüchern, z. B. in Baumgartner's Anfangsgründen der Naturlehre, 1837, S. 132 als leitend vorausgeschickt. Die Uebereinstimmung dieser Ansicht mit allen Wärmeerscheinungen giebt ihr ein unbestreitbares Uebergewicht über die ältere Ansicht von der Materialität der Wärme.

Die Electricitätslehre hat keine namhafte Veränderungen aufzuweisen. Es ist als ein wichtiges Factum vorauszuschicken, dass keine von den bedeutendern Sätzen Faraday's, worauf er seine Ansicht über den Ursprung der galvanischen Electricität und über deren Menge im Verhältniss zu dem zersetzten Stoffe gründet, hat zurückgenommen werden müssen. Der zweifelhafteste scheint derjenige Satz zu seyn, der für einen Electrolyten eine bestimmte Zusammensetzung von Atomen fordert. Dieser Satz ist eigentlich nie vollkommen angenommen worden, und er kömmt wahrscheinlich darauf hinaus, dass der galvanisch zu zersetzende Körper von ähnlicher atomistischer Zusammensetzung seyn müsse, als derjenige Electrolyt ist, durch dessen Trennung der Strom hervorgebracht wurde. Ist z. B. der erregende Electrolyt aus 2 Atomen des positiven und 1 Atom des negativen Körpers zusammengesetzt, so kann dadurch kein Körper zersetzt werden, der 3 Atome des positiven Elementes enthielte, weil nun die nöthige Menge von Electricität für das dritte Atom fehlen würde. Von Faraday sind auch keine weitern Untersuchungen in diesem Gebiete bekannt geworden, eben so wenig wie Vertheidigung gegen die Angriffe, die von mehreren Anhängern der alten Volta'ischen Theorie gegen ihn gerichtet worden sind.

Die Lehre von der Krystallelectricität ist durch G. Rose mit einem intressanten Factum bereichert worden, indem er nämlich den Zusammenhang der Krystall-

form mit der Art der Electricität, die an einem bestimmten Ende frei wird, nachwiess. Auch die thierische Electricität ist durch zweckmässig angestellte Versuche mit erweiterten Erfahrungen bereichert worden, ohne dass dieselben jedoch über die Natur dieser Erscheinung Licht verbreitet hätten.

Der electrische Apparat ist mit zwei sehr werthvollen Gaben bereichert worden, nämlich der neuen Säule von Young, welche den eigenthümlichen, bis jetzt noch nicht erreichten, Vorzug darbietet, dass beide Seiten, sowohl des Kupfers als des Zinkes, gleichzeitig zur Endwirkung beitragen, und sodann durch die magnet-electrischen Maschinen von Saxton, Clarke und Ettinghausen, welche im wesentlichen mit einander übereinkommen, von denen die letztere aber sich durch ihren ungemein sinnreichen und dennoch einfachen Bau, so wie durch die Stärke ihrer Wirkungen auszeichnet. Sie ist das bequemste Utensil zur medicinischen Anwendung der Electricität.

Vom *Licht* und dem *Magnetismus* ist an dieser Stelle nichts zu erwähnen. Die Erweiterungen in diesen Feldern des Wissens sind minder bedeutend und unserm Zwecke auch ferne liegend.

Von der Mineralogie und Botanik liesse sich in diesem Jahre nichts anderes sagen, als was wir schon im vorigjährigen Jahresberichte geäussert haben. In beiden Wissenschaften sind keine bedeutende Veränderungen und Fortschritte vorgekommen. In beiden Wissenschaften sind einzelne Gelehrte mit bewunderungswürdiger Ausdauer bemüht, durch genaue Beobachtung und Beschreibungen die systematische Aufstellung zu ergänzen. Es lässt sich nicht verkennen, dass dieser Gesichtspunct etwas verfehlt genannt werden muss. Was eigentlich

Mittel ist, wird hier als Zweck behandelt. Die Aufstellung im System ist eigentlich nur Mittel, um einen Ueberblick des Ganzen zu erhalten. Die Erfahrung lehrt jedoch, dass dieses als einziger und höchster Endzweck angesehen wird, und zwar oft ganz unabhängig von der Rücksicht, ob durch eine solche Spaltung und Trennung der Gattungen und Arten der Ueberblick erleichtert oder erschwert werde. Die Beschäftigung allein scheint zu genügen. Die chemische Mineralogie geniesst vor der beschreibenden, sogenannten naturhistorischen den Vortheil, dass sie in der Erkennung der proportionirten Verhältnisse eine Controlle der Natur selbst findet: sie bringt einen lebendigen Hauch in das todte Gestein, während bei der rein-naturhistorischen Zergliederung der Sinn und Geist aus dem lebenden Organismus flieht.

Von der Pharmakognosie haben wir im Laufe des Jahres schönes und wichtiges mitgetheilt. Die Annalen geniessen in dieser Beziehung einen sehr anzuerkennenden Vortheil, der ihnen durch die Originalmittheilungen der ersten Pharmakognosten des In- und Auslandes zu Theil geworden ist.

Bei dieser Behandlung des Gegenstandes glauben wir den Gesichtspunct, welcher bei der Redaction dieser Zeitschrift leitend seyn musste, nicht ganz verfehlt zu haben. Wir dürfen dabei nicht die verschiedenen Intressen, welche die Leser bestimmen, aus dem Auge verlieren. Die pharmaceutische Tendenz musste bei der ganzen Behandlung vorwaltend bleiben, jedoch nicht in der Art, dass alles andere ausgeschlossen bliebe. Man hört leider zu oft die Klage, dass die Journale dem practischen Pharmaceuten wenig Intressantes darböten. Wünschen wir uns Glück zu dem hohen Standpuncte einer Zeit, welche es schwierig macht, bedeutende

Digitized by Google

Verbesserungen und Erweiterungen in Menge zu schaffen. Es war eine Zeit, in welcher den Forschungen eines gebildeten Pharmaceuten unendlicher Raum offen stand, und damals sehen wir die Coryphäen unserer Wissenschaft, einen Scheele, Hagen, Klapproth, Westrumb, Bucholz, Gehlen, Trommsdorff und viele andere in der Höhe ihres erfolgreichen Strebens stehen. Ist es nicht ganz in der Natur der Sache gegründet, dass unsere Erfahrungen über eine Menge chemischer Präparate, die eine absolut bestimmte Constitution haben, endlich erschöpft werden müssen? Die Anatomie des Menschen ist in der That schon vollständiger ausgebeutet, als die Pharmacie, und dennoch beschäftigen sich viele damit. Die Naturgeschichte der krystallinischen Präparate, wie Jodkalium, Brechweinstein, Natronweinstein, doppelt kohlensaures Natron und Kali, phosphorsaures Natron und ähnliche Stoffe, musste bei der vielfachen Veranlassung sich mit diesen Stoffen zu beschäftigen, doch endlich so ermittelt werden, dass es eher auffallend erscheint, wie viel allmählig noch zu diesen Gegenständen hinzugefügt worden ist, als dass man mit jedem neuen Hefte eines Journals neue Entdeckungen in diesen Zweigen erwarten dürfte. Unterdessen sprechen wir es bestimmt aus, dass es Tendenz der Zeitschrift bleiben wird, alles, was dem ausübenden Pharmaceuten von Nutzen und Intresse seyn kann, schnell und gründlich mitzutheilen, und, so viel es geschehen kann, selbst die Prüfungen der neuen Verfahrungsarten vorzunehmen, wie dieses auch die letzten Bände der Annalen vielfach beweisen. Allein auch ausserhalb des engen Gesichtspunctes des täglichen Bedürfnisses sind viele Pharmaceuten so weit in Physik, Chemie, Botanik und Mineralogie gebil-

det, dass ihnen die Vervollkommnung dieser Kenntnisse im höchsten Grade den Genuss verschafft, der aus der Erkenntniss der Natur so reichlich hervorgeht; und für diese Leser bieten die Annalen reichlichen Stoff aus den höheren Feldern der Wissenschaft, indem sie besonders das Gebiet der Chemie in fast vollständiger Behandlung umfassen. In dieser Art lassen sich die ungleichen Ansprüche, die aus verschiedenen Ansichten entspringen, in den vollkommensten Einklang bringen.

Allein zur gehörigen Kenntniss einer neuen Entdekkung in ihrem vollen Umfange genügt es nicht, die Endresultate in magerem Auszuge mitzutheilen. Man hat alsdann die historische Kenntniss von der Existenz einer Thatsache, allein nicht ihre Begründung; hierzu gehört, dass man den Verlauf der Untersuchung, die Erscheinungen, die Zahlenresultate der Analyse und ihre Berechnung vorliegen habe. Ohne dieses muss man glauben, mit diesem kann man urtheilen, wissen.

Und hier muss auch die leichtfertige Behandlung gerügt werden, womit nur zu oft die Abhandlungen besserer Zeitschriften in anonymer Verstümmelung als die Summe alles nöthigen Wissens, als Inbegriff aller wichtigen Entdeckungen, ohne Urtheil, ohne Nachweis, ohne Kritik mitgetheilt werden. Diese Art von wissenschaftlicher Thätigkeit führt den Nachtheil mit sich, dass sie unter dem Scheine allseitiger Ausbildung einer Art von Halbwisserei den Eingang verschafft, deren Umfang etwa dem Gehalte eines Inhaltsverzeichnisses gleich kommt. Man glaubt nichts wichtiges übersehen zu haben, während man übersieht, dass man auch das Wichtige nur angesehen habe. Freilich mag dieses Ansehen sehr vielen genügen, allein es kann diese Behandlung unmöglich die

Digitized by Google

Tendenz einer Zeitschrift seyn, welche bestimmt ist, den Schatz aller errungenen Kenntnisse und Resultate aufzubewahren, und woraus die Lehrbücher, als die systematischen Aufstellungen der unzweifelhaften Thatsachen und Meinungen, ihr Material entnehmen.

A) Physik.

Zur Thermometrie.

Hr. Prof. Rudberg, von dessen erfolgreichen Bemühungen im Gebiete der Thermometrie wir auch im vorigen Jahresberichte (Bd. XX, S. 137) zu sprechen Gelegenheit nahmen, hat diesen Gegenstand mit besonderem Fleisse verfolgt und in einer sehr lehrreichen Abhandlung (Pogg. Annal. Bd. 40, S. 39) alle Cautelen zusammengestellt, die bei Anfertigung eines tadelfreien Thermometers beobachtet werden müssen. In der Voraussetzung, dass alles, was das Thermometer betrifft, für den Naturforscher und gebildeten Pharmaceuten Intresse darbietet, heben wir nur das Wichtigste und Eigenthümliche heraus.

Zur Bestimmung des Frostpunctes nimmt der Verfasser zusammengeballten, mit etwas Wasser befeuchteten Schnee, oder er übergiesst ihn mit so viel destillirtem Wasser, dass daraus eine durchsichtige Masse entsteht.

Das Thermometer wird hierin eingesetzt und bis zur Annahme einer stationairen Lage gelassen, ehe man beobachtet. Zerstossenes Eis ist nicht so gut anzuwenden als Schnee, und es ist nothwendig, dass die ganze Röhre mit Schnee umgeben sey. Schwimmen nur einige Eisklumpen im Wasser umher, so ist es nicht möglich, den Frostpunct genau zu bestimmen; denn was auch die Theorie über die Temperatur des Wassers mit schmelzendem Eise sagen mag, so zeigt ein solches dünnes Gemenge immer etwas höher als 0°, oder als der in Masse schmelzende Schnee.

Auf die Verzeichnung des 0 Punctes mit der Röhre wurde besondere Sorgfalt verwendet. In der Nähe des 0 Punctes wurde vorher ein sehr zarter Diamantstrich gemacht und dann die Röhre in eine Messvorrichtung eingeklemmt, worauf sich eine Lupe bewegte, die zugleich zur Beobachtung des daneben laufenden sehr fein getheilten Etalons diente. Es wurde nun zuerst bestimmt, welchem Grade des Etalons der Diamantstrich entsprach, und nun die Kuppe des Quecksilbers beobachtet und wiederum an der Theilung abgelesen. So erfuhr man auf das allerschärfste, um wie viele Theilstriche (Millimeter und deren Fractionen) der eigentliche 0 Punct über oder unter dem willkührlichen Diamantstriche liege.

Wegen des immer eintretenden Steigens des Frostpunctes wurde die Vorsicht gebraucht, denselben erst zu bestimmen, nachdem das Thermometer mehrere Monate lang zugeschmolzen war. Es ist nicht bemerkt, ob die Thermometer, während sie beobachtet wurden, sich in der Lage befanden, in der sie gewöhnlich gebraucht werden. Wenn eine lange Thermometerröhre mit einigermassen dünnen Glaswänden im Gefässe, aus der horizontalen Lage senkrecht gestellt wird, so tritt fast immer

ein Sinken des Fadens ein, durch den hydrostatischen Druck, den das Quecksilber in der neuen Lage ausübt. Man soll demnach immer den Frost- und Siedepunct bei senkrechter Stellung der Röhre gebrauchen, da das Thermometer fast immer so beobachtet wird.

Bei der Bestimmung des Siedepunctes kommen zwei Umstände in nähere Erwägung, nämlich der Barometerstand und die Beschaffenheit des Siedegefässes. Der Einfluss des ersteren ist längst bekannt und berechnet.

Die Einwirkung des Gefässes auf die Siedhitze des Wassers ist zuerst von Gay-Lussac entdeckt worden. Er fand, dass die Temperatur des kochenden Wassers, die unter gleichen Bedingungen in einem eisernen Gefässe = 100° C. ist, in einem gläsernen auf 101,23° C. steigt. Man ist deswegen darin übereingekommen, zu diesem Zwecke nur eiserne Gefässe anzuwenden. Cavendish schlug zuerst vor, das ganze Instrument in dem Wasserdampf zu erhitzen, weil er beobachtete, dass der Dampf genau dieselbe Temperatur wie die kochende Flüssigkeit habe, und man forderte, hierauf gestützt, später natürlich auch hierzu die Anwendung eiserner Gefässe. Bei Wiederholung der bezüglichen Versuche fand jedoch der Verfasser, dass die Erhöhung des Siedpunctes in einem gläsernen Gefässe nur das Wasser allein betrifft, und nicht den daraus hervorsteigenden Dampf, und er wurde in Folge dieser Beobachtung auf die schöne Untersuchung über die Temperatur des Wasserdampfes aus Salzlösungen geführt, die bereits im 16ten Bande dieser Annalen, S. 143, mitgetheilt ist. Auf eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche gestützt, spricht der Verfasser allgemein aus, dass, *obwohl das Sieden des Wassers selbst in einem Glasgefässe bei einer 1,3° C. höheren Temperatur statt findet, als in einem Metallgefässe, so besitzt*

Digitized by Google

doch der Wasserdampf bei gleichem Barometerstand in beiden Fällen gleiche Temperatur, oder mit andern Worten, *dass die Temperatur des Wasserdampfes gar nicht von der Beschaffenheit des Gefässes abhängt.*

In Folge dieser Beobachtung bediente sich der Verfasser auch eines gläsernen Gefässes, um den Siedepunct des Wassers am Thermometer genau zu bestimmen, und verrichtete diese Operation wieder mit den oben angegebenen Messapparaten und Cautelen.

Auch über das Steigen des Frost- und Siedepunctes am Thermometer sind erfolgreiche Untersuchungen angestellt worden; von Dr. Gintl, Professor der Physik in Grätz, und ohne hiervon Kenntniss zu haben, von Legrand in Paris. Gintl fand, dass ein äusserer Druck auf die Thermometerkugel bedeutend den Stand des Quecksilbers influirt. Bei einem äusseren Drucke von 10 Pfd. auf die Kugel konnte man das Quecksilber deutlich auf- und niedersteigen sehen; ja sogar ein mässiger Druck der Hand bringt, abgesehen von dem gleichzeitigen Steigen durch Erwärmung, diese Wirkung hervor. Demnach kann die Summe des ganzen atmosphärischen Druckes wohl auch eine gleiche Wirkung haben. Thermometer wurden oben fein ausgezogen und luftleer zugeschmolzen; beim Abbrechen der Spitze sah man deutlich den Quecksilberfaden heruntersinken, und zwar um so mehr, je dünner die Wände des Gefässes waren und je mehr das Gefäss selbst von der Kugelform abwich.

Durch Einschliessung von Luft in die Röhre sollte man diese Verschiebung der Scala verhüten können, allein man würde diesen Zweck nur dadurch erreichen, dass man die Röhre mit einem trocknen und mit Luft gefüllten Behälter verbände, der von solcher Grösse wäre, dass das ganze innere Volum der Röhre höchst

unbedeutend gegen denselben wäre, damit die durch das Steigen und Sinken des Quecksilbers hervorgebrachte Veränderung in der Elasticität der eingeschlossenen Luft ohne Einfluss bliebe. Auch haben die Thermometer, welche am oberen Ende eine kleine Kugel von 3- bis 400fachem Volum der Röhre besassen und mit Luft gefüllt waren, keine bemerkbare Aenderung im Nullpunct gezeigt. Indessen sind die Unbequemlichkeiten, die daraus entspringen, weit grösser als die in Folge des Verschiebens der Scala, da diese jeden Augenblick ihrer Grösse nach bestimmt werden kann und nach längerer Zeit ganz aufhört. Denn erstens überzieht sich das Ende der Quecksilbersäule, sobald nicht ganz reines Quecksilber genommen wurde (und selbst dann) mit einer Haut, welche Flecken in der Röhre absetzt und dadurch das Thermometer zu feinern Untersuchungen unbrauchbar macht; fürs zweite können auch in einem so verfertigten Thermometer die Calibrirungsfehler nicht bestimmt werden, weil der Widerstand der Luft die Verschiebung der abgetrennten Säule hindert. Ein Thermometer aber erst luftleer zu calibriren und graduiren, und sodann am oberen Ende zu blasen, würde, wenn es sich auch ohne Schwierigkeiten und ohne Schaden für das Thermometer bewerkstelligen liesse, wenig nützen, weil die hineingeblasene Luft die Kugel erweitern und dadurch die angebrachte Scala unrichtig machen würde.

Es bleibt daher das Rathsamste, das Thermometer erst längere Zeit nach dem Zublasen zu graduiren, und später von Zeit zu Zeit die etwaigen Veränderungen des Nullpunctes zu prüfen, bis er stationär geworden ist. Aus den angestellten Versuchen und Beobachtungen zieht Gintl (Baumgartner's Zeitschrift V, S. 23) die folgenden Schlüsse:

1) Die an dem Eispuncte eines luftleer gemachten Thermometers beobachtete Verrückung ist aus zwei Theilen zusammengesetzt. Der eine Theil kommt auf Rechnung des äusseren Luftdruckes und der dadurch bewirkten Capacitätsveränderung des Quecksilbers. Er tritt seiner ganzen Grösse nach augenblicklich ein, so wie man das luftleer gemachte Thermometer oben zuschmilzt, und ist bleibend; der andere Theil rührt von der beim Füllen des Thermometers stattgehabten Erhitzung und der damit verbundenen Capacitätsveränderung des Quecksilberbehälters her. Er hat eine doppelte, jedoch vorübergehende Wirkung, wovon die eine in einer Depression, die andere in einer Hebung der Quecksilbersäule besteht. Beide Wirkungen gleichen sich nach E g e n in kurzer Zeit aus.

2) Wird an einem luftleer gemachten, oben zugeschmolzenen Thermometer die Zeit abgewartet, wo die vorübergehende Molecularwirkung des Glases ausgeglichen und die constante Verrückung, welche vom äusseren Luftdrucke herrührt, allein zurückgeblieben ist, und dann erst der Eispunct bestimmt, so erhält man ein Instrument, an welchem dieser Fundamentalabstand keiner weitern Veränderung unterliegt, neuerliche sehr starke Erhitzungen des Thermometers etwa ausgenommen.

3) Die von den gewöhnlichen Veränderungen des äusseren Luftdruckes abhängigen Veränderungen im Stande der Quecksilbersäule eines luftleer gemachten Thermometers sind kaum in den Hunderteln eines Grades merklich, selbst wenn die Veränderungen im Barometerstande etwas mehr als einen Zoll betragen. Es sind daher die Anzeigen solcher Thermometer von dieser Seite keinen erheblichen Unrichtigkeiten unterworfen.

4) Verändert sich der Luftdruck bis auf 1 und 2 Zoll unter der Luftpumpe, so ist das Maximum der daraus hervorgehenden Veränderung im Stande des Thermometers $^1/_{10}$ eines Grades; es können demnach alle Folgen, welche das Steigen auf die höchsten Berge unserer Erde in dem Gange des Thermometers hervorbringen würde, ganz übersehen werden, indem sie in den Tausendteln eines Grades liegen.

Die Beobachtungen von Legrand, welche in den Comptes rendus der Academie der Wissenschaften zu Paris mitgetheilt sind, haben ähnliche und gleiche Resultate mit den vorliegenden ergeben, und werden desshalb an dieser Stelle übergangen.

Die Anfertigung eines Thermometers ist eine ebenso angenehme als nützliche Arbeit, die jedem Naturforscher zugänglich ist, und billig zu den Handfertigkeiten eines jeden Physikers gehören sollte, wenn er auch nicht darauf ausgeht, alle Instrumente, die er gebraucht und zerbricht, selbst darzustellen; es genügt, es zu können.

In dieser Ansicht ist der Grund zu suchen, welcher zur ausführlichern Mittheilung der darauf bezüglichen Instructionen veranlasste.

Pyrometrie.

Es vergeht fast kein Jahr, welches nicht neue Pyrometer oder wenigstens Versuche hohe Temperaturen experimentell zu bestimmen mitbrächte. Der ganze Umfang der Naturwissenschaften ist zur Lösung dieser Frage aufgeboten worden, und die Electricitätslehre, die Akustik, die Optik haben beigetragen.

Ein Ungenannter schlägt vor, zwei *ungleiche* Massen einer und derselben feuerbeständigen Substanz zu der zu ermittelnden Temperatur zu erhitzen, und sie dann in zwei Wassermassen von bestimmter Temperatur einzutauchen. Aus der Endtemperatur des Gemisches wird die Temperatur des erhitzten Körpers in der folgenden Art abgeleitet. Es seyen die ungleichen Massen des zu erhitzenden Probekörpers aus Platin oder einem andern refractären Stoffe M und M^1, die Wassermassen von der Temperatur t seyen m und m^1 und die Endtemperaturen des Gemenges seyen ϑ und ϑ^1. Nennen wir nun die zu findende Temperatur der Masse M x, so verliert sie durch Abkühlen bis zur Temperatur ϑ x — ϑ Grad, und also, da die Masse M ist und die specifische Wärme beider Massen zu c ermittelt ist, ist der ganze Wärmeverlust $Mc(x-\vartheta)$ Wärmeeinheiten.

Auf der andern Seite erwärmt sich die Wassermasse m auf ϑ Grade, nimmt also, da sie t Grade hatte, noch $\vartheta - t$ auf, und ihrer Masse nach $m(\vartheta - t)$ Wärmeeinheiten. Da nun der Probekörper ebensoviel Wärme verlieren muss, als das Kühlwasser gewinnt, so ist auch

Digitized by Google

$$M\ c\ (x - \vartheta) = m\ (\vartheta - t).$$

Ebenso ist für die zweite Masse

$$M^1\ c\ (x - \vartheta^1) = m^1\ (\vartheta^1 - t).$$

Aus beiden Gleichungen wird die Endgleichung

$$x = \frac{M^1\ m\ \vartheta^1\ (\vartheta - t) - M\ m^1\ \vartheta\ (\vartheta^1 - t)}{M^1\ m\ (\vartheta - t) - M\ m^1\ (\vartheta^1 - t)}$$

hergeleitet. Die Grösse c, nämlich die specifische Wärme des Körpers, wird hier eliminirt, indem man sie aus der ersten Gleichung nimmt und in die zweite setzt. Allein hierin liegt auch die Täuschung, dass die Wärmecapacität, die bekanntlich mit der Wärmeerhöhung steigt, nur für eine Temperatur in Anschlag gebracht ist.

Becquerel hat den thermoelectrischen Strom, welcher durch Erhitzen der Verbindungsstelle zweier Platindräthe (einen aus weichem, den andern aus gehärtetem Platin) entsteht, zur Messung der Temperatur benutzen wollen, indem er auf eine sehr einfache Weise annimmt, dass die zwischen 0° und 350° beobachtete Proportionalität zwischen der Temperaturdifferenz und der Ablenkung der Nadel auch bei höherer Temperatur statt finde. Allein ein durch Ziehen gehärteter Platindrath wird durch Glühen weich, und nun berühren sich homogene Stoffe, die keinen Strom mehr erregen können. Die Sache ist also nur ein Versuch.

Die gründlichste Untersuchung über Pyrometrie ist von Pouillet angestellt worden, und es ist mehr eine geschickte experimentale Anwendung schon bekannter Principien, als Auffindung neuer Wege. Sein Luftpyrometer besteht aus einem eiförmigen Platingefäss aus einem Stücke und einer Verbindungsröhre von 1 bis 2 Millimeter Licht und wenigstens 20 bis 25 Centimeter Länge, aus Platin, in der zweiten eben so grossen Hälfte aus Silber bestehend; dann einer getheilten Glasröhre, um

die durch Erhitzung ausgetriebene Luft aufzunehmen. Man hat durch irgend eine Vorrichtung Sorge zu tragen, dass die gemessene Luft eine bekannte Spannung, oder die des augenblicklichen Barometerstandes habe.

Wenn man von einem Drucke und einer Temperatur von bekannter Grösse ausgeht und darauf das Platingefäss erhitzt, so geht von der Luft vermöge ihrer Ausdehnung eine gewisse Anzahl Kubikcentimeter in die getheilte Röhre über. Da diese durch Beobachtung leicht zu bestimmen ist, so findet man durch Rechnung die unbekannte Temperatur des Platingefässes, wenn übrigens der Rauminhalt dieses Gefässes und des Verbindungsrohrs, so wie die Menge der ursprünglich und unter einem bekannten Drucke in der getheilten Röhre enthaltenen Luft bekannt ist.

Die Formeln zu dieser Berechnung lehrt die Physik, und es sind dieselben auch hinreichend bekannt. Dieses Instrument diente nur, mit sorgfältiger Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, zur Erlangung pyrometrischer Resultate, welche wegen ihrer häufigen Anwendung besonders Intresse darbieten. Zuerst wurde versucht, die Temperaturen, welche den verschiedenen Farben beim Glühen entsprechen, in Graden des Contesimalthermometers zu bestimmen.

Durch sorgsame Beobachtung der verschiedenen Farben, welche den Angaben des Luftpyrometers entsprechen, hat man geglaubt für jeden Farbenton ein gewisses Hundert von Graden festsetzen zu können, ohne sich von den herkömmlichen Angaben zu weit zu entfernen, wie folgende Tafel zeigt:

Anfangendes Roth	525° C.	Dunkles Orange	1100° C.
Dunkles Roth	700	Helles Orange	1200
Anfangendes Kirschroth	800	Weiss	1300
Kirschroth	900	Helles Weiss	1400
Helles Kirschroth	1000	Blendendes Weiss	1500 bis 1600.

Da nun das Luftpyrometer einmal ein Mittel zur Fixirung hoher Grade angab, so suchte der Verfasser mittelst desselben auch die specifische Wärme des Platins zwischen 100° C. und 1200° C. zu bestimmen. Diese Grösse ist darum von wissenschaftlicher Bedeutung, weil, wenn man sie kennt, eine Platinkugel die glühend in Wasser geworfen wird, ebenwohl die Dienste des Luftpyrometers, womit seine specifische Wärme ermittelt wurde, ersetzt.

Die Werthe der specifischen Wärme sind mittelst einer 178 Grm. wiegenden Platinkugel bestimmt, die zu allen Versuchen gedient hat. Damit sie indess auf der Oberfläche keine Veränderung durch die Wirkung der Flamme erlitte, und damit sie zugleich ohne merklichen Wärmeverlust transportirt werden könnte, wurde sie beständig in einem sehr dicken Platintiegel erhitzt, der mit einem übergreifenden Deckel versehen war. Der Tiegel war an dem Luftpyrometer in eine eiserne Muffel gestellt, und wenn er auf die Temperatur des Pyrometers gelangt war, was nach 20 bis 30 Minuten constanter Temperatur geschah, fasste man den Tiegel mit zuvor erhitzter Zange und hielt ihn dicht vor die Oeffnung des zur Bestimmung der Wärmecapacität dienenden Gefässes. Der Deckel wurde dann abgehoben und die Kugel in das Gefäss gethan oder vielmehr in einen Korb aus Metalldrath, so dass sie mitten in dem Wasser des Gefässes bleiben und demselben ihre Wärme abtreten

musste. Man gebrauchte gewöhnlich nicht mehr als 20 bis 25 Secunden, um den Tiegel aus der Muffel zu holen und die Kugel ins Wasser zu werfen. Das Wasser wurde stark erschüttert, und das Temperaturgleichgewicht war in weniger als einer Minute hergestellt. Die Berichtigungen in Bezug auf die Wärmemengen, welche das Gefäss durch Berührung mit der Luft, oder durch Strahlung verlieren oder gewinnen konnten, waren nicht wie bei der Rumford'schen Methode gemacht; allein man traf die Vorsicht, dass Wasser von so niedriger Temperatur zu nehmen; dass es, nach der Erhitzung durch die Platinkugel sich nahe in der Temperatur der umgebenden Luft befand, und man bestimmte das Gesetz der Erhitzung durch von 2 zu 2 Minuten gemachte Beobachtungen; hiedurch war es leicht, die Temperatur zu bestimmen, welche es in dem Augenblick besass, da es die Platinkugel aufnahm.

Die Temperatur des Wassers in dem Gefässe zur Bestimmung der Wärmecapacität wurde durch ein sehr empfindliches Thermometer angegeben, an dem ein Grad eine Länge von fast 9 Millimetern einnahm. Das Thermometer war auf einem Gestell befestigt und wurde mit einem Fernrohr beobachtet. Seine Temperatur wurde aus der Lage des Fernrohrs hergeleitet und nicht durch Ablesung an seiner Röhre gefunden, die übrigens nur einige Theilstriche als Marken besass und keine eigentliche Scale.

Es wurden grosse und kleine Gefässe angewandt, je nach der Temperatur, auf welche die Kugel erhoben werden sollte.

Digitized by

Das Gefäss, welches zu den Versuchen zwischen 500° und 1000° diente, enthielt ein Gewicht Wasser von . .	1072,70 Grm.
Das Gefäss und das Thermometer entsprachen einem Gewicht Wasser von	33,70 »
Summe . .	1106,40 Grm.

Das Massenverhältniss des Wassers und Platins war also 6,215 : 1.

Nennt man die mittlere Wärmecapacität des Wassers 1, so hat das Platin

bei	100° C. eine mittl. Wärmecapac.	= 0,033
»	300 » » » »	= 0,034
»	500 » » » »	= 0,035
»	700 » » » »	= 0,036
»	900 » » » »	= 0,037
»	1000 » » » »	= 0,0372
»	1200 » » » »	= 0,0381.

So weit giengen die Versuche, und man hat daraus die Wärmecapacität bis zu 1600 C. berechnet, wo sie = 0,040 seyn würde. Es schien 1500 bis 1600 die Temperatur zu seyn, wobei Schmiedeisen in Fluss geräth.

Das magnetische Pyrometer von Pouillet hat eine bessere Construction als jenes von Becquerel, indem zwei in der That verschiedene Stoffe, die es auch noch im Glühen bleiben, hierbei thätig sind, nämlich Stabeisen und Platin. Obgleich nun auch dieses Pyrometer schwerlich in allgemeinen Gebrauch kommen dürfte, so ist dessen Kenntniss dennoch interessant, weil sie einen so sehr dunklen Gegenstand betrifft, bei dem jede Controlle erwünscht ist.

Um eine Idee von diesem Instrumente zu bekommen, denke man sich die Schwanzschraube eines Flintenlaufs genommen, daran den Schraubengang auf eine gewisse

Strecke 2 Millimeter tief und 1 Millimeter breit ausgegraben, so dass derselbe vollkommen glänzend und rein sey, darin einen Platindrath von einem Millimeter Dicke eingelegt, und nun den Grath des Schraubengangs mit einem Hammer platt geschlagen, so dass der Platindrath, welcher drei oder vier Umgänge macht, vollständig bedeckt sey und sein Ende sich gänzlich in der Eisenmasse verliere. Hierauf stecke man den Platindrath in den Lauf, längs der Axe desselben, schraube die Schwanzschraube wieder in das Ende des Laufs, und schweisse sie im Essenfeuer mit diesem innig zusammen. Alsdann fülle man den Lauf mit Magnesia oder Asbest, damit der Drath gehalten werde und den Lauf nicht berühre. Alles dieses thue man mit dem andern Ende des Laufs, nur durchbohre man die zweite Schwanzschraube ihrer Länge nach, damit der erste Platindrath hindurchgehe, ohne sie zu berühren.

Auf diese Weise hat man einen Metallbogen, bestehend aus dem Flintenlauf und zweien Platindrähten, wobei die beiden Schwanzschrauben die zwei Löthstellen der Kette abgeben. Erhitzt man nun die erste Löthstelle, welche allein für das Feuer bestimmt, und mit einem Gemenge aus feuerfesten Erden bekleidet ist, so erhält man einen thermoelectrischen Strom, dessen Intensität, nach einem gewissen Gesetze von der Temperatur abhängt, welcher das Ende des Flintenlaufs ausgesetzt ist. Dieser Strom geht in einen Multiplicator, gebildet aus 25 bis 30 Windungen eines Kupferstreifens von 9 bis 10 Millimetern Breite und 0,5 Millimeter Dicke. Eine gewöhnliche Boussole, im Innern dieses Multiplicators auf einem Hütchen schwebend, empfindet die Wirkung des Stroms, und erleidet dadurch eine von dessen Intensität bedingte Ablenkung.

Digitized by Google

Das Drathgewinde ist sammt dem Pivot der Nadel drehbar und wird immer beim Ablenken der Nadel damit in einer Ebene gehalten. Dieses Instrument wird nun mit dem Luftthermometer graduirt, und es hat sich hierbei gezeigt, dass der thermoelectrische Strom, welcher sich durch Berührung des Eisens und Platins entwickelt, keineswegs dem Gange der Temperatur proportional ist Die Intensität des Stroms ist auffallender Weise beim anfangenden Rothglühen am geringsten, und fängt von diesem Puncte wieder an zu wachsen. Zwei andere Apparate zeigten ein ganz ähnliches Verhalten. Die absoluten Quantitäten des Stroms hängen von den Dimensionen der Kette ab.

Das magnetische Pyrometer hat, nach den Aeusserungen des Verfassers, den Vortheil, ein wirkliches practisches Instrument zu seyn; vielleicht aber nur in den Händen eines Physikers; denn das Drehen des Galvanometerdrathes und das Ablesen der Bogenwinkel ist nicht Sache eines Jeden; ebenso ist das Anbringen eines Flintenlaufes an der Wärmequelle oft eine unausführbare Sache.

Erinnern wir hier noch an das vor etwa 10 oder 12 Jahren von Daniell angegebene Registerpyrometer, welches sich auf die Ungleichheit der Ausdehnung von Reissblei gegen Platin oder Eisen gründet, und vergleichen wir die von beiden gefundenen Zahlen. So giebt Daniell für den Schmelzpunct des Silbers 1022° C., und Pouillet findet 1000° C.; für den Schmelzpunct des Goldes finden beide 1102 und 1200° C., und für Stabeisen 1530 und 1500° C. Man ersieht, dass von allen diesen Pyrometern eigentlich nur das Luftpyrometer ein Original-Instrument ist, verbunden mit vielen Uebelständen und Unvollkommenheiten, denn man kann es wegen seiner Zer-

drückbarkeit nur in Flammfeuer und nicht im Kohlenfeuer erhitzen; allein beim Mangel anderer Hülfe müssen wir es willkommen heissen.

Nur der Curiosität wegen soll hier bemerkt werden, dass Cagniard-Latour die Idee zu einem akustischen Pyrometer angegeben hat, welches sich auf den Tonunterschied gründet, den eine metallene Pfeife (von Eisen oder Platin), erhitzt oder kalt angeblasen, giebt.

(Poggendorff's Annalen Bd. 39, S. 567 u. 580.)

Bestimmung niederer Temperaturen.

Dieselbe Unsicherheit, wie über pyrometrische Hitzgrade, herrscht bekanntlich auch über die tiefsten Kältegrade. Zwar können wir die Scale des Quecksilberthermometers noch unter dem Gefrierpuncte des Quecksilbers fortsetzen, allein wir wissen dann nicht mehr, welchen Werth die Grade haben. Pouillet hat nun mit Hülfe der liquiden Kohlensäure von Thilorier[1]) und aller thermometrischen Apparate, die der heutige Standpunct der Wissenschaft darbietet, diese Lücke auszufüllen gesucht.

---

[1]) Diese Annalen XVII, S. 38.

Digitized by Google

Der nächste Zweck war, den Gang des Weingeistthermometers bis zu den niedrigsten Graden mit dem Luftpyrometer mit Glasbehälter kennen zu lernen. Der kugelförmige Behälter dieses Luftpyrometers wurde in ein Holzgefäss von zweckmässiger Form gestellt und auf allen Seiten von jenem Brei umgeben, den Thilorier aus Schwefeläther und fester Kohlensäure bildet. Nach 15 bis 20 Minuten zeigte sich die Temperatur des Behälters und der darin eingeschlossenen Luft beständig. Der Versuch wurde nun noch ungefähr $^1/_2$ Stunde fortgesetzt, indem man von Zeit zu Zeit neuen Brei in das Holzgefäss legte, damit der Behälter stets von allen Seiten davon umgeben war. Es wurde nun beobachtet, und aus den erhaltenen Grössen mit Hülfe des Gay-Lussac'schen Ausdehnungs-Coefficienten, dessen Modification durch Rudberg noch nicht bekannt war, berechnet. Es ergab sich das Resultat, dass die Temperatur des Kältebreies gleich

$$- 78{,}85^\circ \text{ C.}$$

war. Nun wurde auch das Platinaluftpyrometer, dasselbe Instrument, das auch im Porcellanofen angewendet wird, zu diesen Versuchen gezogen, und es ergab sich damit die Temperatur des Gemenges

$$= - 78{,}87^\circ \text{ C.}$$

eine Uebereinstimmung, die in der That auffallend ist.

Es wurde nun die thermoelectrische Kette mit Sinusboussole hinzugezogen; der Werth ihrer Grade wurde durch vergleichende Versuche mit dem Luftpyrometer bestimmt, d. h. dieselbe wurde darnach graduirt. Man fand, dass dieses Instrument von — 17° C. bis + 77° C. eine der Temperatur ganz proportionale Intensität des Stroms angiebt. Unter der Voraussetzung, dass dieselbe auch bis — 100° C. so fortginge, wurde aus der erhal-

Digitized by Google

tenen Ablenkung von 63 Graden die Temperatur des Kältegewichtes zu — 78,75° C. berechnet, eine Uebereinstimmung, die allerdings die obige Annahme begründet. Dieser Versuch hat also Werth für die Kenntniss der thermoelectrischen Kette als thermometrisches Instrument.

Es wurden nun sechs, von Hrn. Bunten sehr sorgfältig angefertigte Thermometer angewandt. Ihre Röhren waren vollkommen cylindrisch, vor allem in dem Theil von + 5° oder 6° C. bis — 80° oder 100° C. Die drei ersten waren mit Alkohol von 40° B., die drei andern mit gewöhnlichem Weingeist von 36° B. gefüllt.

Nachdem bei allen diesen Thermometern der Schmelzpunct des Eises bestimmt worden war, wurden sie gleichzeitig in den Brei von Kohlensäure und Aether gebracht, und zwar so, dass die ganze Flüssigkeitssäule an dieser niederen Temperatur Theil nehmen musste. Der Punct, wo die Flüssigkeit stehen blieb, wurde durch einen Diamantstrich bezeichnet.

Hierauf wurden alle diese Thermometer in schmelzendes Quecksilber getaucht, und der Stand der Flüssigkeit in ihnen gleichfalls durch einen Diamantstrich bezeichnet.

Bei einem ersten Versuch über den Schmelzpunct des Quecksilbers war es nicht möglich, die Säule ganz einzutauchen, und man musste den daraus entspringenden Fehler durch eine Formel berechnen.

Es wurden nun an den Weingeistthermometern durch einen Diamantstrich ausser dem gewöhnlichen Nullpunct desselben noch der Frierpunct des Quecksilbers und die Temperatur des Kältebreies bestimmt, und die Distanzen genau nach Millimetern gemessen. Ferner wurde der Schmelzpunct des Quecksilbers noch genau mit dem Luftpyrometer bestimmt und zu — 40,5° C. gefunden. Da

nun auch die Temperatur der Kohlensäure und Aetherbreies bestimmt war, so liess sich aus den Ausmessungen an den Weingeistthermometern bestimmen, ob die beobachteten Distanzen den anderweitig gefundenen Temperaturen von — 40,5 und — 78,8° C. entsprechend sind; und in der That fand diess statt. Als Endresultat der ganzen Untersuchung ergaben sich folgende für die Thermometrie sehr wichtige Sätze:

1) Dass die Luftpyrometer, welche zur Messung hoher Temperaturen angewandt wurden, sich auch mit Vortheil zur Bestimmung der niedrigsten Temperaturen anwenden lassen.

2) Dass die Verdichtung der Luft an der Oberfläche des Platins von + 8° oder 10° C. bis — 80° C. nicht merklich zunimmt.

3) Dass die electro-motorische Kraft, welche sich durch Wärme bei der Berührung von Wismuth und Kupfer entwickelt, für jeden Grad des Centesimal-Thermometers von + 100° C. bis — 80° C. eine constante Intensität besitzt.

4) Dass der Schmelzpunct des Gemenges oder Gemisches aus Schwefeläther und Kohlensäure einer Temperatur zwischen 78° und 79° C. unter Null entspricht, und genauer — 78°,8 C. zu seyn scheint.

5) Dass der Gefrierpunct des Quecksilbers, oder vielmehr der Schmelzpunct des gefrornen Quecksilbers einer Temperatur entspricht, die zwischen 40° und 41° unter Null liegt, und genauer — 40°,5 C. zu betragen scheint.

6) Dass die Thermometer, welche mit gewöhnlichen 36gradigen, oder mit dem reineren 40gradigen Weingeist gefüllt sind, unter Null einen vollkommen regelmässigen und mit dem Luftthermometer übereinstimmen-

den Gang besitzen, so dass, wenn man den Schmelzpunct des Eises und den des Gemenges aus Kohlensäure und Aether zur Graduirung nimmt, und den Abstand zwischen diesen Puncten in 78°,8 Theile theilt, die Alkoholthermometer für die dazwischenliegenden Temperaturen alle Anzeigen des Luftthermometers liefern.

(Pogg. Annal. Bd. 41, S. 144, aus der Compte rendu. 1837, p. 513.)

Ansichten über die Natur der Wärme.

Die Wärmeerscheinungen sind bis jetzt in den Lehrbüchern fast ausschliesslich durch die Annahme eines Wärmestoffes erklärt worden. Nach den Entdeckungen von Melloni ist diese Ansicht nicht mehr auf die Erscheinungen der strahlenden Wärme anzuwenden: sie fordern die Annahme von Vibrationen nach Art der Vibrationstheorie des Lichtes. Die Fortpflanzung, Transmission und Polarisation der strahlenden Wärme sind vollkommen auf diese Annahmen zurückgeführt, und es ist, nach solchen Praemissen, durchaus nicht mehr ein leeres Spiel der Phantasie, diese Ansicht auch auf die Erscheinungen der gemeinen oder ruhenden Wärme auszudehnen, sondern es ist im höchsten Grade zeitgemäss nachzuweisen, wie diese Ansicht, die sich rückwärts an die wohlbegründeten Thatsachen von Melloni anlehnt,

Digitized by Google

mit überwiegender Klarheit die meisten Erscheinungen der ruhenden oder geleiteten Wärme erklärt, und es ist zu erwarten, dass bei dieser Reform in unsern Meinungen auch eine ähnliche in den Ausdrücken der Sprache eintreten werde.

Die Wärme ist demnach kein eigenthümlicher Stoff mehr, sondern sie ist eine oscillatorische Bewegung der kleinsten Theilchen. Strahlende Wärme pflanzt sich geradlinig fort, und die Molecule vibriren in allen Richtungen einer Ebene, die senkrecht auf der Richtung des Strahles steht. Ein polarisirter Strahl vibrirt nur in einer Richtung dieser senkrechten Ebene. Ein gemeiner warmer Körper dagegen vibrirt in allen möglichen Dimensionen des Raumes, und pflanzt demnach auch seine Wärme in allen Directionen gleichmässig fort. Die Fortpflanzung der Wärme durch Contiguität ist demnach eine Mittheilung der Bewegung durch Anstoss, und das Abkühlen ein relatives zur Ruhe-Kommen. Die Anzahl der Wärmevibrationen in einer Stunde muss ebenfalls wie die des Lichtes sehr gross seyn, indem alle Körper bei einer gewissen Temperatur leuchtend werden. Aber selbst bei dieser Temperatur sind Licht- und Wärmewellen nicht identisch. Ihr Unterschied ist bis jetzt eben so wenig aufgehellt, als derjenigen zwischen den Wärmestrahlen aus verschiedenen Quellen.

Der schwierige Begriff der Imponderabilität fällt alsdann von selbst weg, da ein vibrirender Körper nicht schwerer oder leichter, als der ruhende seyn kann. Der sogenannte absolute Nullpunkt ist alsdann absolute Ruhe, zwar in der Wirklichkeit uns unbekannt, aber im Begriff keine Schwierigkeiten darbietend.

Die Wärme erscheint als Kraft. Sie hebt die Cohäsion der Körper auf, diese ist aber eine Kraft; *was aber*

eine Kraft aufheben soll, muss selbst eine Kraft seyn. Die Ausdehnung der Körper durch Wärme ist eine Krafterscheinung der höchsten Art. Was eine Bewegung oder Kraftäusserung hervorbringt, muss ebenfalls eine Kraft seyn.

Die Ausdehnung der Körper durch Wärme ist demnach eine erweiterte Vibrationsamplitüde. Es dehnen sich also die Körper an sich nicht aus, sondern nur ihr Umfang vermehrt sich durch erweiterte Vibrationen. Die Compression der Körper ist eine durch äussere Gewalt veränderte Vibrationsamplitüde. Beim absoluten Nullpunct müssen alle Körper absolut incompressibel seyn. Man kann bei bestimmten Körpern die ausdehnende Kraft nach Gewichten messen. Das Wasser dehnt sich durch Erwärmung um 1° C. um 0,00466 seines Volums aus. Drückt man das Wasser mit der Last einer Atmosphäre, so comprimirt man es (nach Versuchen) um $\frac{48}{1000000}$ seines Volums. Wollte man das Wasser um so viel durch Erwärmung ausdehnen, so bedürfte dazu

$$\frac{0,000048}{0,004660} = \frac{1}{97}{}^{\circ} \text{ C.}$$

Beide Kräfte würden sich alsdann das Gleichgewicht halten. Die Erwärmung von $\frac{1}{97}{}^{\circ}$ C übt also beim Wasser eine Kraft von 1 Atmosphäre Druck aus. 1° C. ist demnach = 97 Atmosphären und 10° C. = 970 Atmosphären zu setzen.

Wenn ein Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, so wird Wärme gebunden latent. Es ist aber nicht einzusehen, wie Wärme in einem Körper vorhanden seyn könne, ohne unsern Sinnen bemerkbar zu seyn. Man fügt als Erklärung hinzu, dass der Körper

geschmolzen sey; allein diess ist keine Erklärung, sondern eine Wiederholung des Factums, welches erklärt werden soll. Die leichtere Erklärung nach unserer Ansicht ist folgende: wenn die Wärmekraft verbraucht worden ist, eine andere Kraft, die Cohäsion, aufzuheben, so muss sie selbst als Kraft aufhören bemerkbar zu seyn; demnach ist jedes Latentwerden von Wärme, mit Bewegung oder mit Veränderungen des Aggregatzustandes d. h. mit Vernichtung materieller Kräfte verbunden. Da ein Stoff keine Kraft aufheben kann, so steht diese Erklärung der ältern Ansicht nicht zu Gebote. Ein geschmolzener Körper kann nicht erstarren, ohne dass er die Kraft, die seine Cohäsion vernichtet, an einen andern Körper abgebe: *Freiwerden von Wärme bei Erstarrung geschmolzener Körper.*

Bei der Gasbildung findet dasselbe statt. Um die Cohäsion des Wassers aufzuheben, muss ein Theil der Wärme verbraucht und als solche unbemerkbar werden. Bei Zurückführung in den liquiden Zustand muss sie wieder disponibel werden, und das Thermometer die Hand in Vibrationen versetzen können, d. h. erwärmen. Ein Gas vibrirt in der Art, dass die Theile sich immer weiter von einander abzustossen suchen. Die blosse Gegenwart eines Gases wirkt deshalb wie eine materielle Kraft. Bei einem *festen Körper* werden die Theile durch die Vibration *nicht* aus der Sphäre der Anziehung gebracht; *bei einem flüssigen theilweise; bei einem gasförmigen ganz.* Zwingt man einen gasförmigen Körper durch Druck, dass sich seine Theile innerhalb dieser Anziehungssphäre bewegen müssen, so ziehen sie sich an und werden flüssig: *Liquidification der Gase durch Druck.*

Es findet ein wesentlicher Unterschied zwischen Gasen einerseits und den beiden andern Zuständen andererseits statt.

Digitized by Google

Bei festen und flüssigen Körpern entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Ausdehnung, oder jeder Anzahl von Vibrationen eine bestimmte Grösse von deren Excursionen; bei Gasen hingegen ist bei jeder Temperatur das Bestreben, die Grösse der Amplitüden ins Unendliche zu vergrössern. Dieses Bestreben erscheint als Spannung und ist nur bei den Gasen vorhanden. Die Temperatur ist die Anzahl der Vibrationen, die ein Körper in einer bestimmten Zeit macht; bei erhöhter Temperatur nimmt dieselbe zu. Alle Wärme, die nicht zu diesem Zwecke verbraucht wird, verschwindet für unser Gefühl. Es ergiebt sich hieraus einfach der Unterschied zwischen sensibler und latenter Wärme: *die sensible vermehrt die Anzahl der Vibrationen, die latente erweitert ihre Amplitüde, oder vernichtet materielle Kräfte, d. h. hebt Aggregatzustände auf.*

Wird ein Gasvolum plötzlich comprimirt, so werden die Excursionen der einzelnen Theile vermindert; es wird deshalb von jener Kraft disponibel, die vorher die Weite der Vibrationen bedingte und unserm Gefühl dennoch nicht wahrnehmbar war. Diese Kraft kann nur dazu verwendet werden, die Anzahl der Vibrationen zu vermehren, weil ihre Weite begränzt ist; d. h. das Gas erwärmt sich. *Compressionsfeuerzeug.*

Wird ein Gas plötzlich ausgedehnt, so werden die einzelnen Theilchen genöthigt, grössere Vibrationen zu machen, wozu grössere Kraft erfordert wird. Diese kann nur von der Kraft, welche die Anzahl der Vibrationen (Temperatur) bedingt, oder von umgebenden Körpern hergenommen werden, d. h. das Gas wird abgekühlt, welches die Erfahrung bestätigt. Beide Erscheinungen erklärt die ältere Ansicht gar nicht.

Zu einer weitern Vibration gehört eine grössere Kraft, wie zu einer engern; bei hohen Temperaturen nehmen die Vibrationen aber immer mehr an Ausdehnung zu. Diess Zunehmen geschieht für gleiche Wärmezunahme um einen bestimmten Bruchtheil des eben vorangegangenen Volums, und nicht von jenem bei 0° C., welche Temperatur für die Gase keine bestimmte Beziehung hat. Da nun dieser Bruchtheil bei der schon zu vergrösserten Bewegung selbst absolut grösser werden muss, so muss eine grössere Kraft dazu gehören, einen Körper von 90° bis 100° C. zu erwärmen, als von 0° bis 10°. Diess ist die bereits allgemein *beobachtete Zunahme der Wärmecapacität bei höheren Temperaturen.* Alle Körper, die sich nach diesem Gesetze ausdehnen, mussten eine zunehmende Wärmecapacität zeigen. In der Nähe des Schmelzpunctes dehnen sich die Körper rasch und unregelmässig aus; hierbei wird viele Wärme latent, am meisten aber während des Schmelzens selbst. In den meisten Fällen findet demnach beim Schmelzen eine doppelte Wärmebindung statt, durch Ausdehnung und Schmelzung; beim Wasser, welches sich beim Schmelzen zusammenzieht, wird dadurch etwas Wärme entwickelt, oder richtiger die Menge der Gebundenen vermindert.

Wird eine Gasart stärker erhitzt, so steigt ihr Bestreben mit der Vermehrung der Vibrationszahl auch deren Amplitüde zu vergrössern. Verhindert man diese Ausdehnung, so erscheint sie als vermehrte Spannung. Man bedarf demnach eine geringere Menge Wärme, ein in festen Wänden eingeschlossenes Gas, als eins in nachgebenden zu erwärmen; denn um geradesoviel als sich das Gas abkühlen würde, wenn es ohne Erwärmung den erweiterten Raum ausfüllen sollte, ebensoviel Wärme muss latent werden, wenn die Wärme die Ursache dieser

Ausdehnung seyn soll. Ein eingeschlossenes Gas kann demnach auch nicht die Erscheinung der vermehrten Wärmecapacität zeigen. Wären wir im Stande, feste und flüssige Körper so zusammenzudrücken, dass sie bei der Erwärmung sich nicht ausdehnen könnten, so würden auch diese keine vermehrte Wärmecapacität zeigen, und man würde so viel Wärme dabei ersparen, als nach obiger Berechnung jener zusammendrückenden Kraft gleich wäre. Demnach ist auch der Begriff, durch Druck flüssige Körper in feste zu verwandeln, durchaus nicht unmöglich, obgleich wir bis jetzt die dazu gehörige Kraft noch nicht kennen. Die Compression des Wassers im Piezometer ist eine Annäherung dazu.

Die vermehrte Absorptionskraft rauher Körper für strahlende Wärme erklärt sich auch der leichtern Erschütterbarkeit der hervorragenden Spitzen, während in der polirten geschlossenen Ebene schon die blosse Cohäsion der Annahme von Vibrationen entgegensteht. Es würde uns zu weit führen, alle Wärmeerscheinungen auf diese Ansicht zurückzuführen. Die mitgetheilten genügen um zu zeigen, wie alle leichter und fasslicher aus der Annahme von Vibrationen, als eines Stoffes hergeleitet werden können, und dass es an der Zeit ist, die unbestimmten Nomenclaturen der frühern Ansicht in der Wissenschaft und den Lehrbüchern aufzugeben.

Thierische Electricität.

Im Verlaufe des Jahres sind mehrfache Versuche über die Electricität der Zitterfische angestellt worden. Wir erwähnten im vorigen Jahresberichte (Ann. Bd. XX. S. 125), dass die Erzeugung eines electrischen Funkens nur mit Hülfe einer Inductionsrolle gelungen sey.

Linari (Compte rendu, 1837. I., p. 326) ist nun glücklicher gewesen und hat Funken auf eine ganz einfache Weise, mit einem sehr kurzen Drathe hervorgebracht. Der einzige Unterschied zwischen dem jetzt und dem früher angewandten Apparate besteht in der Art, wie die kleine Quecksilbermasse gegen die Drathenden, welche sie verbindet, angeordnet ist. Bei den früheren Versuchen befand sich das Quecksilber, worin die beiden Drathenden eintauchten, an freier Luft in einem kleinen Näpfchen; jetzt ist es in einer kleinen U förmig gebogenen Glasröhre, die es nicht ganz ausfüllt. Die Metalldrähte gehen durch zwei Korkstopfen so hindurch, dass sie das Quecksilber nur wenig berühren. Indem man nun, während der Fisch gereizt wird, das Metall ein wenig rüttelt, entstehen bei der Unterbrechung des Contactes kleine Funken, die gerade durch die gleichzeitige Verbrennung von Quecksilber recht sichtbar werden. Sie entstehen noch leichter, wenn der Raum über dem Quecksilber luftverdünnt ist. Es versteht sich bei diesen Versuchen von selbst, dass die silbernen oder Platina-Collectorplatten vor der Reizung schon an Rücken und Bauch des Fisches applicirt sind.

Linari giebt an, mittelst feiner Golddräthe salpetersaures Silber und auch Wasser zersetzt zu haben. Jodkalium würde hier ein Resultat gegeben haben, welches sich mit grösserer Bestimmtheit hätte beurtheilen lassen. Auch die erreichten Wärmewirkungen scheinen eher gewünscht, als erlangt worden zu seyn, obgleich im Grunde denselben nichts im Wege stehen kann.

Die Nachweisung freier Spannung an einem empfindlichen Condensator ist ebenfalls Linari gelungen, und darnach ist der Rücken immer positiv und der Bauch negativ. Letzterer Versuch ist jedoch Colladon (Compte rendu II., p. 490) nicht gelungen; er konnte selbst mit der Lupe keine Bewegung des Goldblatts wahrnehmen. Dagegen hat dieser Forscher eine Anzahl anderer Facta gewonnen, die unsere mageren Kenntnisse in diesem Felde etwas bereichern. Ueber die Vertheilungsart der E. an dem Thiere, stellt Hr. Colladon folgende 3 Sätze auf.

1) Alle Theile des Rückens sind positiv, wenn man sie mit irgend einem Theile des Bauches in Verbindung setzt und dem Zitterrochen einen Schlag giebt.

2) Zwei unsymmetrische Puncte des Rückens oder zwei gleichfalls unsymmetrische Puncte des Bauches sind fast immer entgegengesetzt electrisirt, und geben einen Strom am Galvanometer. Die Ablenkung beträgt zuweilen 30 bis 40 Grade. Der nächste Punct an den Organen giebt dem Draht positive oder negative Electricität, je nachdem man mit dem Rücken oder Bauch experimentirt.

3) Berührt man zwei symmetrische Puncte aus der Gegend des Rückens oder der des Bauches, so erhält man keine Ablenkung am Galvanometer.

Die kürzeste Zeit, in welcher die Schläge sich wiederholen, scheint $^1/_3$ Secunde zu seyn. Innerhalb 2 Minuten erhielt Hr. Colladon 18 Schläge, dabei durfte

aber das Thier nicht zu sehr gereizt werden. Nach einem sehr heftigen Schlage schien die Kraft etwas erschöpft zu seyn. Warmes Wasser belebte das erschöpfte Thier etwas. Der Schlag scheint andere Fische derselben Art nicht zu reizen, wie auch schon v. Humboldt gefunden hatte.

Auch Hr. Matteucci (Compte rendu 1836 II. p. 430) hat seine Untersuchungen über diesen Gegenstand wieder aufgenommen und besonders die anatomische physiologische Seite berührt. Er fand, dass der Zitterrochen selbst nach Wegnahme der Haut und nach Abschneiden von Theilen der electrischen Organe noch Schläge ertheilt. Wenn er jedoch sich nicht mehr entladet, so ist es auch unmöglich, in seinem Innern Spuren von E. zu entdecken. Der Strom geht immer, wie schon oben bemerkt wurde, vom Rücken nach dem Bauche; durch Abschneiden von Nervenfäden wird er geschwächt. Der durch Morphinsalze herbeigeführte Tod des Fisches ist mit sehr heftigen Entladungen verbunden. Sowohl bei Entblössung, als Verletzung des Gehirnes wurden Schläge empfunden, im letztern Falle jedoch ohne Gesetz der Richtung. Die Schlüsse des Hrn. Matteucci über die Erzeugung der Electricität im Gehirne, und was er so von der Aehnlichkeit mit einer Leidnerflasche sagt, scheint noch auf schwachen Füssen zu stehen. Die beschränkte Wichtigkeit des Gegenstandes erlaubt uns nicht, demselben mehreres zu widmen.

Krystall - Electricität.

Zusammenhang zwischen Form und electrischer Polarität bei Turmalin - Krystallen; von *Gustav Rose.*

Die räthselhafte Erscheinung der Krystallelectricität ist längere Zeit nur dem Factum nach bekannt gewesen. Man wusste, dass gewisse Krystalle beim Erwärmen an ihren Enden electrische Polarität zeigen, und dass dieselbe sich beim Abkühlen umkehrt; allein über die Natur der Electricität, die man an einem bestimmten Ende eines Krystalles zu erwarten habe, war man noch nicht so weit, die Resultate eines Versuches auf einen andern übertragen zu können. Es ist dem Verfasser durch ein sorgfältiges Studium der Erscheinung an vielen Exemplaren gelungen, ein allgemeines Gesetz zu entwickeln, dessen Mittheilungen dadurch um so verständlicher werden wird, als die allgemeinen krystallographischen Grundsätze, worauf dasselbe basirt ist, dem Gedächtnisse des Lesers erinnerlicher seyn werden.

Es ist nämlich bekannt, dass die meisten der einfachen Krystallformen eigenthümliche Veränderungen erleiden, wodurch die halbe Anzahl ihrer Flächen so gross wird, dass die übrigen ganz aus der Begränzung verschwinden. Dieses Grösserwerden und Verschwinden geschieht nach ganz bestimmten Gesetzen. Es entstehen dadurch immer Formen, die nur die Hälfte Flächen der ursprünglichen Gestalt haben. Man nennt dieselben deshalb *Halbflächner* oder Hemiëdrische Krystalle, im

Gegensatz der ursprünglichen Form, die man *Ganzflächner* oder Homoëdrische Krystalle nennt. Hemiëdrie und Homoëdrie bezeichnet das reine Factum, ohne specielle Anwendung. Die einfachen Formen werden stets dadurch hemiëdrisch, dass die abwechselnden *Flächen*, oder die an den abwechselnden gleichen Kanten liegenden *Flächenpaare*, oder die an den abwechselnden Ecken liegenden *Flächengruppen* aus der Begränzung ganz wegfallen, und die dazwischen liegenden den Raum allein begränzen. Ist die Zahl der hemiëdrisirenden Flächen hinlänglich gross, und die Symmetrie der einfachen Form dazu geeignet, so wird die entstehende hemiëdrische Form den Raum vollständig begrenzen, und man nennt dieselben *geschlossene hemiëdrische Formen;* ist diess nicht der Fall, so wird sie den Raum nicht vollständig begränzen, und man nennt sie *ungeschlossene hemiëdrische Formen.*

Ferner unterscheiden sich die hemiëdrischen Formen noch dadurch unter einander, ob sie die parallelen Flächen verloren oder beibehalten haben. Das Tetraëder, die Hemiëdrie des Octaëders, hat keine 2 Flächen parallel, während diess bei der Hemiëdrischen Form des Tetrakishexaëders (dem sogenannten Pentagonaldodecaëder) der Fall ist. Man nennt die ersteren *polarisch-*, die letzteren *parallelflächig*-hemiëdrische Formen. Alle ungeschlossenen hemiëdrischen Formen sind auch polarisch hemiëdrisch.

Was die Ursache der Hemiëdrie der Krystalle sey, wissen wir nicht. Haüy, welcher zuerst die ungeschlossene Hemiëdrie beobachtete, erkannte sie zuerst beim Turmalin, und da von demselben seit Aepinus bekannt war, dass er in einen polarisch-electrischen Zustand versetzt werden könne, und dass seine electrische Axe mit der krystallographischen zusammenfalle, so sah er auch in seinem electrischen Verhalten die Ursache seiner

Hemiëdrie. Später sah er auch die ungeschlossene Hemiëdrie bei dem brasilianischen Topase, dessen polarische Electricität Canton nachgewiesen hatte, und entdeckte die electrische Polarität des Boracites, der, da seine Krystallform die Combination des Hexaëders und eines Tetraëders darstellt, sehr deutlich polarisch hemiëdrisch ist. Diess veranlasste ihn, in der electrischen Polarität überhaupt die Ursache der polaren Hemiëdrie zu suchen, und letztere bei allen polarisch-electrischen Krystallen vorauszusetzen, wo er sie auch, wegen der unausgebildeten Krystallform des einen Endes, wie bei aufgewachsenen Krystallen, nicht beobachtet hatte; eine Annahme, die sich sehr ausgezeichnet bei dem Kieselzinkerz bestätigte, dessen polarische Electricität Haüy nachgewiesen hatte, und von welchem später Mohs um und um ausgebildete Krystalle (vom Altenberg bei Aachen) beobachtete, die sehr auffallend polarisch-hemiëdrisch waren. Haüy kehrte indessen seine Behauptung nicht um, wie denn auch viele Substanzen in Tetraëdern oder andern geschlossen-polarischen hemiëdrischen Formen bekannt sind, in welchen man keine polarische Electricität hat erregen können, und Brewster entdeckte später eine Menge polarisch-electrischer Körper, bei deren Krystallform, obgleich sie vollständig bekannt zu seyn scheint, keine Hemiëdrie beobachtet ist; daher man noch nicht berechtigt ist, anzunehmen, dass polarische Electricität und polarische Hemiëdrie stets eine Folge von einander sind. Parallelflächige hemiëdrische Formen hat man noch nie polarisch-electrisch befunden.

Es ist ausgemacht, dass die meisten ungeschlossen hemiëdrischen Körper bei Temperaturveränderungen starke electrische Polarität zeigen. Die Angabe von Haüy, dass bei abnehmender Temperatur dasjenige Ende, welches

die geringste Anzahl Flächen hat, negativ werde, ist nicht gehörig erwiesen und nachher unberücksichtigt geblieben. Becquerel bestätigte die bereits von Bergmann gemachte Beobachtung, dass die electrische Polarität des Turmalins sich nicht sowohl in der Wärme, als bei einer Veränderung der Temperatur entwickele, und dass bei zunehmender Temperatur die Art der Electricität an den Polen des Krystalls entgegengesetzt sey von der, die bei abnehmender Temperatur an demselben Ende beobachtet wird.

Bei der Untersuchung der Mineralien, die der Verf. von jener interessanten Reise nach dem Ural, deren Resultate seit Kurzem dem Publikum in einer ebenso unterhaltenden, als belehrenden Beschreibung offen liegen, mitgebracht hat, beschäftigte sich derselbe auch vorzugsweise mit den electrischen Verhältnissen der Turmaline, und bemerkte hierbei ein ganz bestimmtes Verhalten zwischen der Krystallform und der Electricität ihrer Pole. Die mit den in der Königl. Sammlung zu Berlin vorhandenen Turmalinen angestellten Versuche schlossen sich ganz enge an die Resultate der Uralischen an, so dass das Gesetz, soweit es ermittelt ist, allgemeine Gültigkeit besitzt.

Die Versuche wurden immer bei abnehmender Temperatur gemacht, indem man die Krystalle erwärmte, und die Art ihrer Electricität bestimmte, während sie erkalteten. Anfangs erwärmte der Verfasser die Krystalle in einer Platinschale, die über eine kleine Weingeistflamme gestellt wurde; allein hier ist der Uebergang der Wärme langsam und ungleich; nachher erhitzte er sie unmittelbar in einer Weingeistflamme, wobei sie jedoch leicht zerspringen. Es ist vielleicht unbescheiden, zu einer ganz gleichförmigen und raschen Erwärmung die Anwendung

des Rose'schen Metallgemisches vorzuschlagen. Die Art der Electricität wurde durch eine silberne Nadel, oder durch electrisirte Hollundermarkkügelchen, die auf den Enden einer Schellacknadel steckten, ermittelt. Mit einer geriebenen Siegellackstange wurde beiden Apparaten negative Electricität ertheilt.

Das Detail der einzelnen Versuche würde uns von unserm Zwecke zu sehr entfernen, um so mehr, da es ohne Zeichnungen oder Modelle, schwer mitzutheilen ist. Es wurden schwarzer, grüner, brauner und rother Turmalin von allen Rundarten angewendet und immer das gleiche Resultat erhalten.

Man kann die Art der Electricität, welche die beiden Enden der Turmalinkrystalle durch Temperatur-Veränderung erhalten, mit Sicherheit aus der Krystallform bestimmen, ohne nöthig zu haben, dazu einen besondern Versuch zu machen. Man richtet sich dabei nach den Flächen des gewöhnlich vorkommenden dreiseitigen Prisma's und denen des Hauptrhomboëders. Das Ende der Turmalinkrystalle, an welchem die Flächen des Hauptrhomboëders auf den Flächen des dreiseitigen Prisma's aufgesetzt sind, wird bei abnehmender Temperatur negativ-, bei zunehmender Temperatur also positiv-electrisch; das Ende dagegen, an welchem die Flächen des Hauptrhomboëders auf den Kanten des dreiseitigen Prisma's aufgesetzt sind, bei abnehmender Temperatur positiv-, bei zunehmender also negativ-electrisch.

Manche Turmalinkrystalle werden durch Temperatur-Veränderung sehr stark, andere schwach und einige andere sogar so schwach electrisch, dass Abstossungen der Nadel nicht erhalten wurden. Die starken Grade der Electri-

Digitized by Google

cität finden sich besonders bei solchen Krystallen, die im Innern rein und nicht klüftig sind, und daher einen muschlichen Bruch haben. Diess ist bei allen hell gefärbten und durchsichtigen Krystallen, nicht immer aber bei den schwarzen und undurchsichtigen Krystallen der Fall, daher auch jene immer stark, diese oft nur sehr schwach electrisch werden. Dennoch scheinen hier noch andere Umstände, die man noch nicht kennt, mitzuwirken, da manche schwarze Krystalle nur sehr schwach electrisch werden, wiewohl sie im Innern sehr rein scheinen. Von dem mehr oder weniger starken Hervortreten des dreiseitigen Prisma's und der mehr oder weniger verschiedenen Ausbildung der Enden scheint die Stärke der Electricität nicht abzuhängen; denn manche Turmaline, wie der von Arendal, sind an den Enden sehr verschieden ausgebildet, werden aber, wiewohl sie im Innern sehr rein erscheinen, doch nur sehr schwach magnetisch.

(Pogg. Ann. Bd. 39, S. 285.)

Electricität im luftverdünnten Raume.

Harris machte Versuche über das Verhalten der Electricität in verdünnter Luft und hat hierbei Resultate gefunden, die einen Theil unserer jetzigen Ansichten darüber umwerfen.

In einem luftverdünnten Raume springt der electrische Funke einer Flasche oder Batterie weiter über, wie auch schon Tremery fand; desgleichen in einer erhitzten

Digitized by Google

Luft bei gleichbleibendem Drucke. Erhitzt man aber Luft in einem Ballon, ohne sie sich ausdehnen zu lassen, so ändert sich die Schlagweite nicht und es ist dieselbe demnach unabhängig von der Temperatur und dem Drucke, sondern allein von der *Dichtigkeit*. Derselbe fand auch, was durch fernere Versuche in Berlin bestätigt wurde, dass ein Goldblattelectrometer, dessen Goldblätter im Vaccuum hingen, auch bei der stärksten Verdünnung ihre Electricität nicht fahren liessen. Ebenso bemerkte Ref. schon lange, dass ein mit einer sehr langen Spitze versehenes Goldblattelectrometer mehrere Stunden in Divergenz blieb. Es scheint eine so sehr geringe Intensität der E. zu geben, dass sie selbst die leichten Wege des Vacuums und der Spitzen nicht betreten kann.

Kampf der Contact-Theorie mit der chemischen, im Felde des Galvanismus.

Faraday hat sich, wie oben bemerkt wurde, nachdem er seine ausserordentlichen Entdeckungen mitgetheilt, vor der Hand vom öffentlichen Schauplatze zurückgezogen. Die überwiegend grössere Anzahl aller Physiker Europa's haben der Beweiskraft seiner Versuche gehuldigt, und seine Ansicht zur ihrigen gemacht. Es würde kaum noch von einem Streite die Rede seyn, wenn nicht mehrere der bedeutendsten Namen im Felde des Galvanismus theils als nicht anerkennend oder missbilligend, theils in offener Fehde aufgetreten wären. Es ist jedoch

Digitized by Google

nicht möglich, die darüber gepflogenen Verhandlungen im erschöpfenden Resumme mitzutheilen, sondern wir können nur einige der wichtigeren Streitpuncte berühren.

Berzelius, dessen Namen in diesem Felde mit hohem Glanze leuchtet, hat sich gleich von Anfang als zweifelnd und nicht überzeugt ausgesprochen. Er hat in verschiedenen Jahresberichten verschiedene einzelne Puncte angegriffen und mehrere der neuen Entdeckungen als mit der ältern Ansicht in vollem Einklange stehend, aufgestellt. Kürzlich stellte er auf, dass alle Erscheinungen, die Faraday zum Beweise seiner chemischen Theorie vorgebracht hat, sich eben so leicht nach der Volta'schen Ansicht erklären liessen.

Faraday behauptet, dass wenn eine zusammengesetzte Flüssigkeit im Stande sey, eines der beiden Metalle anzugreifen, eine electrische Spannung, und bei geschlossener Kette ein Strom entstehe. Die Volta'sche Ansicht sagt, dass die Flüssigkeit mit dem Metalle eine electrische Spannung zeige, allein diess ist keine Erklärung, sondern eine blose Wiederholung des Factums. Freilich entsteht Spannung, entgegnet Faraday, allein sie wird von der chemischen Affinität angeregt. Alle Beispiele bestätigen diese Ansicht. Metalle, die keine Affinität zu einem Bestandtheile der Flüssigkeit haben, Platin, Gold und Silber erregen auch nach Volta keine Spannung; der Umstand aber, dass hier auch keine Affinität obwaltet, bestätigt die Faraday'sche Erklärung. In allen Fällen ist die Spannung, resp. Strom, um so stärker, je stärker die chemische Affinität. Wie erklärt man nach Volta'schen Th. die Erscheinung, dass glatte und rauhe Zinkplatten einen Strom erregen? Allerdings sagt man, dass die rauhe Platte eine stärkere Spannung zeige, allein diess ist ja die offenbare Folge des stärke-

Digitized by Google

ren Angriffs. Hier sind die materiellen Stoffe auf beiden Seiten dieselben und doch entsteht ein Strom. Wie kann man nach V. den Strom aus einer grossen und kleinen Zinkplatte erklären, wie den aus einer Zinkkugel und gewundenem Zinkdrathe? Eine Kette aus Kupfer und Eisen giebt entgegengesetzte Ströme mit Säure und Schwefelkalium, weil in der ersteren das Eisen, in der letzteren das Kupfer von dem sauerstoffähnlichen Körper angegriffen wird. Das Unhaltbare der Volta'schen Ansicht leuchtet hier sehr deutlich ein, denn das, was sie als Erklärung anführt, nämlich die beim Contact beobachtete Spannung, ist schon die Folge einer Affinitätswirkung. Volta meinte, eine mit starker Säure geladene Säule gebe deswegen einen kräftigern Strom, weil die starke Säure besser leite als die schwache. Wie aber, wenn man eine Säule aus Platin und Gold, oder aus Gold und Silber mit einer gut leitenden aber nicht angreifenden Flüssigkeit aufbaut? Sie giebt keinen Strom.

Warum aber giebt Zink mit Säure und Alkali einen ganz gleich gerichteten Strom? Weil sich in beiden Fällen Zinkoxyd bildet.

Berzelius wirft Faraday vor, dass einer seiner Versuche sogar beweise, dass chemische Affinität keinen Strom errege. Der Versuch ist jener, wo die Flüssigkeit geschmolzenes Zinn ist, und die beiden Platten erhitztes und kaltes Platin. Dieser Vorwurf scheint jedoch ungerecht, denn Faraday spricht es ganz deutlich aus, dass nicht die blosse Affinität elementarer Stoffe, sondern die ungleiche Affinität zweier Bestandtheile eines Electrolyten Strom erregend wirken. In demselben Sinne beweist ja auch F., das eine Säure und ein Alkali bei ihrer Verbindung keinen Strom erregen; und statt mit

seinen Behauptungen im Widerspruche zu stehen, sind sie gerade seine wohlgewählten und unabweisbaren Belege. Die Ansicht, dass jede chemiche Verbindung Electricität errege, gehört nicht Faraday an, der sie nur vermuthungsweise einmal äussert, sondern sie wird von De la Rive und neuerlich von Dulk vertheidigt.

De la Rive, welcher sich auch schon vor Faraday für die chemische Ansicht ausgesprochen, fährt fort[1]) dieselbe durch seine Versuche zu begründen und zu erweitern. In dem angeführten Memoire beweist er, dass bei einer chemischen Verbindung eine ungeheure Menge E. frei werde, dass aber in den meisten Fällen nur eine sehr geringe Quantität davon gesammelt und beobachtet worden sey. Wird ein Metall in ein angreifendes Gas gebracht, so geht + E in das gasige Mittel über und — E bleibt im Metalle zurück. Diese Ordnung kann deswegen nicht umgekehrt werden, weil alle angreifenden Gase (Sauerstoff, Chlor, Jod etc.) von ähnlicher Natur sind. Durch Wiedervereinigung der beiden E geht die grössere Menge gewöhnlich verloren, wie z. B. wenn ein Metall in eine Flüssigkeit eingetaucht ist. Giesst man aber die angreifende Flüssigkeit in Tropfen auf das heisse Metall, so kann die Spannung so stark werden, dass sie ohne Condensator bemerkt wird, und sogar Funken geben kann. Ein an einem Metalle vorbeiströmendes Gas ist geeignet, dieser Wiedervereinigung zuvorzukommen, z. B. wenn man ein Gemenge von Chlor und atmosphärischer Luft durch ein isolirtes kupfernes Rohr leitet, und nachher durch ein anderes von Platin, das aber nur durch

---

[1]) Pogg. Annal. 40, S. 355 und 515.

Gas mit ersterem in Verbindung stehen muss; das kupferne Rohr ist — electrisch von dem Angriffe des Chlors, und an das Platinrohr giebt das Chlor seine + E wieder ab. Das Gas darf nicht zu stark angreifen, sonst vereinigt sich wieder die grösste Menge der getrennten EE. Die Reibung des Gases ist unwesentlich, weil indifferente Gase nicht wirken.

Die Beweise, welche aus dem sogenannten Volta'schen Grundversuche hervorgehen, sind nun bald der Art, dass sie in einen blossen Meinungsstreit ausarten. Während viele Physiker diesen Versuch gar nicht constant in ihrer Gewalt haben, sehen andere denselben als das Palladium einer unerschütterlichen Ansicht an. Fechner beschreibt (Pogg. 41, 224) einen Apparat, um das sichere Gelingen des Versuches zu sichern; andere finden ihn sogar in Vacuum und sauerstofffreien Gasarten bestätigt. De la Rive hingegen sucht zu beweisen, dass die durch Oxydation erregte E von ungeheurer Menge sey, und dass selbst im Vacuum und indifferenten Gasarten stattfindende Trübung der Metallfläche hinreichend E entwickle, um jene Anzeigen zu erklären. Selbst durch eine Firnissschicht sind nach de la Rive Poren genug, um einen Zutritt der Luft zu Metallen zu gestatten. Diess lassen die Gegner jedoch nicht gelten, und alles bleibt, wie seit 40 Jahren, in statu quo. Dieser Versuch sollte demnach mit grosser Sorgfalt ohne vorgefasste Meinung von neuem geprüft, und wenn sich nichts neues herausstellt, als unerledigt zur Seite gelegt werden, statt dass man ihn zur Grundlage eines Systemes machte. Wie schon oben erwähnt, haben Dulk und Moser sich der Ansicht angeschlossen, dass durch jede chemische Verbindung Electricität erregt werde; sie wurden auf

Digitized by Google

diese Versuche und Ansicht durch den Verlauf einer Discussion geführt, von welcher wir, da sie noch unerledigt hängt, keinen Bericht abstatten. Die bezüglichen Stellen finden sich in Poggendorff's Annalen, 42, 91, und in Dove's Repertor. der Physik, 2, 114. Die Frage, ob bei der Verbindung wasserhaltiger Säuren und wasserhaltiger Oxyde (Alkalien) ein galvanischer Strom entstehe, hat sich bis jetzt nur bei der Salpetersäure bejahend beantwortet. Die Hrn. Verf. suchten nun den Versuch so einzurichten, dass die Gegenwart des Wassers möglichst vermieden werde, und wählten dazu Bleioxyd und geschmolzene Phosphorsäure (-hydrat), welche sie in den beiden Schenkeln einer V förmig gebogenen Glasröhre durch Hitze zum Schmelzen brachten und alsdann durch Platincollectoren mit einem Galvanometer in Verbindung setzten. Sie bemerkten beim vollkommenen Schmelzen der beiden Substanzen einen electrischen Strom, den sie ohne weiteres von der Verbindung des Bleioxyds mit der Phosphorsäure ableiten. Allein dieser Versuch ist nicht frei von Einwürfen. Unter den von Berzelius gegebenen Vorsichtsmaassregeln bei Behandlung von Platintiegeln ist angeführt, dass man kein Bleioxyd darin glühen dürfe, weil dieses Oxyd, obgleich es für sich durch Hitze nicht zerlegt wird, durch die Berührung mit Platin dennoch eine Zersetzung erleide; um wie viel mehr wird diess hier stattfinden, wo die Schliessung der Kette einem electrischen Strome Raum giebt, und die Oxydation, wie beim amalgamirten Zink, erst in diesem Augenblicke eintreten kann. Derselbe Einwurf gilt für eine Kette aus Aetzkali und Phosphorsäure. Es ist bekannt, wie stark Aetzkali das Platin angreift, selbst ohne die Möglichkeit eines circuliren-

den Stroms; und man muss bekanntlich alle Aufschliessungen von Mineralien durch diesen Stoff in Silbertiegeln vornehmen. Es ist demnach sicherlich hier eine gang gewöhnliche el. Kette dargestellt worden, wobei eine Zersetzung und Bildung von platinsaurem Kali statt fand. Wir sind demnach noch weit entfernt, die vorliegenden Versuche als unabweisbare Thatsachen, dass die Verbindung von Säure und Oxyd einen Strom hervorbringe, ansehen zu können, da die gemeine electrolytische Wirkung gar nicht ausgeschlossen ist. Die Auflösung von Blei, Zink und Zinn in Quecksilber führt auch zu keinem Resultate, da durch Auflösung dieser Stoffe Kälte entsteht und einem thermoelectrischen Strome Raum gegeben wird. Eigentlich ist auch nicht einzusehen, warum man das Wasser hier so ängstlich vermeiden müsse, wenn es nicht durch die Polarplatte zersetzt werden kann, und es auch selbst nicht den Strom überführt, wie die Verfasser zugeben, und auch anderweitig (Pogg. 42, 91) erwiesen ist. Das Wasser ist ja nichts anderes als ein geschmolzener Electrolyt, und desshalb dem Bleioxyd, Schwefelsilber etc. vollkommen coordinirt. Diese Modification der Faraday'schen Theorie bleibt demnach noch auf den von de la Rive gegebenen Facten, die unzweideutiger sind, beruhen, und gehört als solche der Geschichte verflossener Jahre an.

B) Chemie.

a) *Metalloide und ihre Verbindungen.*

Darstellung reiner schwefeliger Säure.

R. Marchand empfiehlt statt der bekannten Methode von Berthier durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefel, die Anwendung von Kupferoxyd und Schwefel zu demselben Zwecke. Das Kupferoxyd soll das Dreifache des Schwefels betragen. Man bringt das Gemenge in eine enge unten zugeschmolzene Glasröhre und packt darüber eine halb so hohe Schichte Kupferoxyd, welches man erst bis zum Glühen erhitzt, bevor man das Gemenge erwärmt. Es ist nicht nöthig, das Kupferoxyd zu trocknen, da sich kein Schwefelwasserstoffgas bildet, und das ausgetriebene Wasser durch eine Chlorcalciumröhre leicht zurückgehalten werden kann. Von den bekannten Methoden zieht der Verf. die Erhitzung von Quecksilber mit Schwefelsäure jener von Kupfer mit derselben Säure vor, weil letzteres Gemenge gerne steige.

Der Methode von Berthier wird vorgeworfen, dass das enwickelte Gas oft mit Sauerstoff oder Schwefeldampf verunreinigt sey.

(Pogg. Ann. 42, 144.)

Wechselseitige Wirkung der Kohlensäure auf Schwefelmetalle und des Schwefelwasserstoffs auf kohlensaure Salze.

Dr. Buchner jun. hat eine sehr gründliche Untersuchung über die wechselseitige Einwirkung der in der Rubrik genannten Stoffe angestellt. Es war bereits bekannt, dass das Schwefelwasserstoffgas aus Kohlensäure haltigen Schwefelwässern nicht vollständig, auch bei einem Ueberschusse der Kohlensäure ausgetrieben werden könne. Um diese Thatsache aufzuklären, wurden die bezüglichen Versuche mit vollkommen reinen Stoffen absichtlich angestellt.

Durch eine kalte Auflösung von kohlensaurem Natron wurde ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet; die Lösung wurde leicht gelblich, und enthielt nach der Verjagung des freien Gases neben unzersetztem Salze Spuren von unterschwefligsaurem Natron, nebst etwas Schwefelwasserstoff - Schwefelnatrium. Dasselbe zeigte kohlensaures Kali und Ammoniak. Salpetersaures Silber brachte einen erst gelblich weissen, dann schnell braun und endlich schwarz werdenden Niederschlag hervor.

Wurden die Auflösungen während des Einströmens des Gases gekocht, so fand dasselbe statt, nur dass noch mehr von einem Hyposulphite gebildet wurde. Auch doppeltkohlensaure Alkalien wurden theilweise durch das SH_2 Gas zersetzt.

Die kohlensauren Verbindungen der alkalischen Erden Baryt, Strontian und Kalk unterlagen ähnlichen Verän-

Digitized by Google

derungen, in der Art, dass dabei nur ein unterschwefligsaures Salz, aber keine Hydrothionverbindung gebildet wurde. Waren diese Carbonate in kohlensaurem Wasser aufgelöst, so fand auch diese Zersetzung statt, und beim Erwärmen schied sich die einfache kohlensaure Verbindung ab. Man ersieht also daraus, dass aus den Schwefelwässern, wenn sie auch ausserdem noch doppelt kohlensaure Alkalien und Erden enthalten, niemals alles Schwefelwasserstoffgas durch Kochen bei der Bestimmung ausgeschieden wird, ja es ist sogar wahrscheinlich, dass in den natürlichen Wässern ein unterschwefligsaures Salz enthalten sey.

Der Verfasser ist der Ansicht, dass der Bildung des unterschwefligsauren Salzes immer die Bildung von Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall vorangehe, und dass die Entstehung des Hyposulphits von dem Zutritte atmosphärischen Sauerstoffs abhängig sey; diess schien auch aus den Versuchen selbst hervorzugehen. Allein auffallend bleibt es immer, dass diese Umwandlung so sehr rasch in den erwähnten Versuchen vor sich ging, während sie bei reinen Sulfohydraten immer einer namhaften Zeit bedarf. Man kann sich von der Einwirkung, die hier die Kohlensäure haben könnte, keinen deutlichen Begriff machen, allein es ist factisch, dass der einfach kohlensaure Baryt durch SH_2 in doppelt kohlensauren in der Kälte verwandelt wird, indem die abfiltrirten Flüssigkeiten durch Ammoniak und Erhitzen schnell getrübt werden und einfachen kohlensauren Baryt fallen lassen.

Diese Classe von Erscheinungen wird auf die Berthollet'sche Ansicht von der chemischen Masse zurückgeführt, denn es ist ebenfalls erwiesen, dass auch die Kohlensäure ihrerseits die Schwefelverbindungen zersetzt. Der innere Grund liegt aber sicherlich darin, dass jede

Digitized by Google

durch Zersetzung geschehene Veränderung durch die stattfindende Entfernung des ausgeschiedenen Theiles nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Wenn eine Reihe einzelner Blasen von Kohlensäure durch Hydrothion-Schwefelmetalle hindurch geht, so wirkt dieselbe durchaus nicht durch ihre grössere Masse, wie wenn z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure zugleich in einer Flüssigkeit vorhanden sind, sondern sobald die Kohlensäure einen Theil dieser Verbindung zersetzt hat, wird SH_2 ausgeschieden und entfernt, und kann desshalb nicht rückwärts die kohlensaure Verbindung aufheben, weil er entfernt wird, und nur die CO_2 nachströmt. So gelang es, wegen dieser partiellen Wirkung, erst nach einem übermässig langen Einströmen von SH_2 eine kleine Quantität von sehr verdünntem kohlensaurem Kali vollkommen zu zersetzen. Ebenso verschwand eine kleine Menge in Wasser suspendirten kohlensauren Kalkes nur sehr langsam.

Im Allgemeinen scheint die Kohlensäure eine etwas stärkere Affinität als das Schwefelwasserstoffgas zu besitzen, und es gelingt leichter Hydrothion-Schwefelmetalle durch CO_2 zu zersetzen, als Carbonate durch SH_2. Die Entwicklung von SH_2 durch CO_2, welche man durch einen Strom von CO_2 hervorbringt, bemerkt man sogar schon beim blossen Stehen der Lösungen von Schwefelmetallen an der Luft.

Wird Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in einem Raume, der mit Kohlensäure erfüllt ist, erwärmt, so entweicht aller SH_2 und es bildet sich kein unterschwefligsaures Salz. Wurde Aetzbaryt unter einer Glocke mit einem Gasgemenge aus gleichen Volumen CO_2 und SH_2 zusammengebracht, so entstand sogleich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, weil er die schwerlöslichere Verbindung ist, und die Flüssigkeit enthielt neben doppelt

kohlensaurem Baryt auch Schwefelwasserstoff - Schwefelbaryum. Wurde eine überwiegende Menge von SH_2 dem Gasgemenge zugesetzt, so entstand eine verhältnissmässig grössere Menge der Schwefelverbindung.

Sogar bei mehreren andern Salzen von stärkeren Säuren fand eine geringe Bildung von unterschwefligsaurem Salze statt, z. B. bei essigsaurem Kali, Natron und Baryt, ameisensaurem Natron, dagegen nicht im Geringsten bei Haloidsalzen. Diese Erfahrung ist von wichtiger Anwendung bei der Darstellung mehrerer pharmaceutischer Präparate. Reinigt man essigsaures Kali durch SH_2 von einem Reste von Bleigehalt, so entsteht in dem Salze eine geringe Menge eines Hyposulphites.

Stellt man essigsauren Baryt aus Schwefelbaryum und Essigsäure dar, so findet derselbe Fall statt, wenn man nicht sogleich einen Ueberschuss von Essigsäure anwendet, oder umgekehrt das Barytsalz zur Essigsäure setzt.

(Buchn. Rep. 64, 19.)

Verhalten der salpetrigen Säure gegen Wasser.

Nach den Autoritäten von **Dumas** und **Mitscherlich** nimmt man an, dass wenn salpetrige Säure mit vielem Wasser zusammengebracht wird, dieselbe gänzlich in Salpetersäure und Stickoxydgas zersetzt werde.

Dr. **Schönbein** in Basel machte mehrere Versuche über diesen Gegenstand, woraus es wahrscheinlich wird,

dass die oben ausgesprochene Ansicht gewisser Modificationen bedürfe. Der eigentliche Zusammenhang der Erscheinung ist jedoch nicht vollkommen ermittelt worden.

Ein Volum salpetriger Säure (Berzelius, salpetrigsaure Salpetersäure), welches aus der trockenen Destillation des salpetersauren Bleioxydes erhalten wurde, wurde mit zehn Volumen Wasser gemischt und nach dem Aufhören aller Gasentwickelung wurde das farblose Gemisch in einer Retorte erwärmt.

Anfänglich entwickelten sich aus demselben verhältnissmässig nur wenig Gasblasen; mit steigender Erwärmung wurden diese aber immer häufiger, und erst nach etwa einstündigem Sieden der Flüssigkeit hörte die Gasentwickelung völlig auf. Die gesammelte Luftart betrug dem Raume nach ungefähr das Sechzigfache der angewandten flüssigen salpetrigen Säure oder das Fünffache des Gemisches. Dieselbe war vollkommen farblos; mit Luft oder Sauerstoffgas vermengt, färbte sie sich rothbraun, und wurde von einer Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls verschluckt, dieselbe braunschwarz färbend. Dieses Gas verhielt sich demnach als Stickstoffdeutoxyd. Wurde das Gemisch in sehr lebhaftes Sieden gebracht, so erschien über demselben ein gelblich gefärbter Dampf, während bei mässigem Kochen der Apparat vollkommen farblos blieb. Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn man die salpetrige Säure mit viel grösseren Wassermengen vermischte, als diejenige war, die vorhin erwähnt wurde.

Aus diesen Thatsachen scheint nun hervorzugehen, dass selbst bei einer sehr starken, ja bei jeder Verdünnung der salpetrigen Säure, dieselbe nicht vollständig zerlegt werde, und ein nicht unbeträchtlicher Theil, der zersetzenden Wirkung des Wassers entgehend, erst

Digitized by Google

unter Beihülfe der Wärme gänzlich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd sich umsetze. Man könnte vielleicht sagen, dass unter den angegebenen Umständen die salpetrige Säure gleich beim Zusammenbringen mit Wasser gänzlich zersetzt werde und das gebildete Stickoxyd in der wässrigen Salpetersäure nur aufgelöst sey. Bekannt ist aber, dass dieses Gas sowohl in Wasser als in sehr verdünnter Salpetersäure in einem äusserst geringen Grade auflöslich ist, von welcher letztern Thatsache man sich neuerdings durch eigene Versuche überzeugt habe. Ueberdiess weiss man auch, dass, sobald die Salpetersäure das Salpetergas in merklicher Menge verschluckt, dieses nicht als solches in der Salpetersäure sich auflöst, sondern auf Kosten dieser Verbindung sich in salpetrige Säure umwandelt. Dass übrigens letztere Säure als solche in dem erwähnten Gemisch enthalten sey, scheint auch daraus zu erhellen, dass bei starker Erhitzung desselben gelbliche Dämpfe sich entwickeln. Alle diese Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass es eine eigenthümliche, bis jetzt noch unbekannte Verbindung der Salpetersäure mit der salpetrigen Säure gebe, welche von einer solchen Innigkeit ist, dass das Wasser von gewöhnlicher Temperatur wenigstens dieselbe nicht zu zersetzen vermag.

Lässt man selbst salpetrige Säure in kochendes Wasser fallen, so wird sie nicht ganz zersetzt, und man bemerkt selbst noch nach minutenlangem Sieden Gasentwickelung, und Eisenvitriol zeigt noch salpetrige Säure an. Letzteres Salz wird zugleich hier als das empfindlichste Reagenz auf salpetrige Säure empfohlen, indem es davon $^1/_{2000}$ noch anzeigt, während gewöhnliche Salpetersäure damit keine Spur von Reaction hervorbringt.

Die Entwickelung des Stickstoffoxydgases aus der verdünnten salpetrigen Säure scheint mehr auf physika-

lischen als chemischen Gründen zu beruhen. Giesst man in einer Glasröhre Wasser in der Art auf salpetrige Säure, dass beide Flüssigkeiten sich nicht mischen, und bringt man nun einen Platindrath bis an die Gränzen der Flüssigkeiten, so tritt eine sehr heftige Entwicklung von Stickstoffoxydgas ein. Sogar wenn man beide Flüssigkeiten mit einander vermischt hat, tritt durch Platin noch diese Gasentwicklung ein, und beim Erwärmen wird die Flüssigkeit sogar aus der Röhre hinausgeworfen. Man kann in dieser Art auch die zur Entwicklung von allem Salpetergas nöthige Zeit durch Platindrath bedeutend abkürzen. Noch viel lebhafter als Platin wirken alle Metalle, welche von der Salpetersäure als solcher angegriffen werden und zur Entwicklung von Stickoxydgas auf chemischem Wege Veranlassung geben. Die Gasentwicklung ist in diesem Falle unendlich heftiger, als sie der Menge des aufgelösten Metalls entsprechend seyn würde. Füllt man eine Glasröhre mit dem bekannten verdünnten Gemische an, bringt in dieselbe der ganzen Länge nach einen Messingdrath hinein und setzt das offene Ende der Röhre unter Wasser, so ist in wenigen Augenblicken die ganze Röhre mit Salpetergas gefüllt. Reine Salpetersäure mit 10 Volum Wasser verdünnt, brachte eine nur sehr unbedeutende Wirkung auf Messing hervor. Die Gasentwicklung, die in der genannten Flüssigkeit durch Messing veranlasst wird, ist nicht nur mit keiner Temperaturerhöhung verbunden, sondern brachte in einigen Fällen sogar das Gegentheil hervor. Daraus wird geschlossen, dass diess Gas nicht auf chemischem Wege, sondern aus physikalischen Ursachen losgerissen wird. Die Ansicht, welche der Verfasser von dem Hergange der Sache nur schüchtern ausspricht, scheint in der That durch die vorliegenden Thatsachen begründet

zu werden, und sie steht auch mit allen andern ausgemachten physikalischen Erscheinungen im Einklange. Er ist nämlich der Ansicht, dass auch in der durch Verdünnung farblos gewordenen Salpetersäure noch ein Theil salpetriger Säure in einer Art von Spannung sich befände, so dass ein geringfügiger Umstand ihr Zerfallen in Salpetersäure und Stickoxydgas veranlassen kann. Vielleicht hätte sich diese sogenannte Spannung an einem uns geläufigern Begriff einer schwachen Affinität anschliessen lassen, wie diess auch Mitscherlich in seinem Lehrbuche geradezu ausspricht. Auf der andern Seite giebt aber auch der Verfasser die Ansicht zu, dass man diese verdünnte unausgekochte Säure mit einem gesättigten kohlensauren Wasser vergleichen könne, woraus durch Spitzenwirkung, Gasbildung und Erwärmung ebenfalls Gas entwickelt wird. Diese beiden Ansichten unterscheiden sich aber offenbar darin, dass bei der letzten die sapetrige Säure als schon zersetzt angenommen wird, und hier nur die reine Absorptionskraft der verdünnten Salpetersäure gegen Stickoxydgas zur Sprache kommt. Es möchte sich wohl durchs Experiment diese Frage ihrer Entscheidung näher bringen lassen, ob nämlich 10fach verdünnte reine Salpetersäure wirklich eine so grosse Absorptionskraft auf säurefreies Stickoxydgas ausübt.

Jeder feste Körper übt diese losreissende Kraft in dem genannten Gemenge aus, selbst wenn er chemisch ganz indifferent dagegen ist. Ein Stückchen trocknes Tannenholz wirkt gerade wie Messing; ist es aber durch Auskochen mit Wasser oder unter der Campane von aller Luft befreit, so wirkt es auch fast gar nicht zersetzend ein. Alle Stoffe, die in einer dem Siedpunct nahen Flüssigkeit auf irgend eine Weise Gas entwickeln, bewirken

darum auch ein heftiges Aufkochen der Flüssigkeit. Bringt man in ein durch Schwefelsäure angeschärftes Wasser, welches eben siedend vom Feuer genommen wurde, ein Stückchen Zink oder Eisendrath, so veranlassen die wenigen entwickelten Wasserstoffbläschen ein heftiges Aufkochen, so dass oft die Flüssigkeit aus dem Gefässe geworfen wird; während Metalle, die das Wasser unter diesen Umständen nicht zersetzen, wie Kupfer, Silber, auch kein Aufwallen bewirken. Ein Stückchen Kalkspath in eine sehr verdünnte, dem Siedpunct nahe gebrachte Säure hineingetaucht, wirkt ganz ähnlich durch die freiwerdende Kohlensäure. Der Grund dieser Erscheinung ist längst bekannt. Das entwickelte permanente Gas nimmt, von der heissen Flüssigkeit umgeben, diese als Dampf auf und vergrössert dadurch sein Volum um so vielmal, als der obwaltende Barometerstand die Differenz der Tension der Flüssigkeit mit demselben übertrifft. Diess ist auch bekanntlich das Princip der Brame-Chevallier'schen Zuckersiedmethode durch Einblasen von Luft in die heisse Flüssigkeit.

Die vorliegende Arbeit erweitert resp. ändert unsere bisherigen Ansichten über den Vorgang bei der Vermischung rauchender Salpetersäure mit Wasser in der Art, dass salpetrige Säure allerdings dabei in Salpetersäure und Stickoxydgas zersetzt wird, dass aber dieses Gas nicht alle entweicht, sondern grossentheils durch eine schwache Affinität, oder reine Absorptionskraft in der Flüssigkeit zurückgehalten wird, woraus es erst durch die Reaction der Spitzenwirkung, Gasentwicklung oder Erwärmung ausgetrieben wird.

(Pogg. Annal. Bd. 40, S. 382.)

Einfach und dreifach Chlorjod.

R. Kane untersuchte die Verbindungen des Jodes und Chlors. Um sie zu erhalten, leitete er einen Strom von Chlorgas in Wasser, worin Jod vertheilt war, so dass ein Ueberschuss von Jod vorhanden war. Die Flüssigkeit nahm eine braunrothe Farbe an, sie stiess Dämpfe von Chlorjod aus, welche Nase und Augen stark reizten. Bei starker Abkühlung schied sich eine röthliche Substanz aus, die sich in der Wärme wieder löste.

Die Analyse dieser Substanz geschah durch Behandeln mit Kali, wodurch Chlorkalium und jodsaures Kali entsteht, Glühen, Fällen mit Silbersalpeter und Trennen der beiden Silberverbindungen durch Ammoniak bewerkstelligt. Es wurden im Mittel 23,06 Chlor und 76,94 Jod erhalten, welche Zahlen sich nahe wie die Atomgewichte beider Stoffe verhalten, also eine Verbindung aus gleichen Atomen anzeigen; darnach berechnet würden die Zahlen 21,9 Chlor und 78,1 Jod hervorgehen. Beim Erhitzen zersetzt sich diese Verbindung in Jod und dreifach Chlorjod. Beim jedesmaligen Destilliren entweicht immer mehr Jod, bis zuletzt eine Flüssigkeit bleibt, die sich unverändert überdestilliren lässt. Sie enthält dreifach Chlorjod, welches jedoch schwer rein zu erhalten ist. Dieselbe Verbindung kann auch erhalten werden, wenn man zu einfach Chlorjod eine starke Auflösung von Aetzsublimat setzt, welche viel Jod niederschlägt. Wird die abgegossene Flüssigkeit destillirt, so giebt sie fast reines dreifach Chlorjod. Die Analyse dieser Verbindung wurde auf ähnliche Weise vorgenommen, wie jene der obigen.

Es stellte sich aus der Analyse ungezwungen die Formel $Cl_3 + J$ heraus. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind jenen der andern sehr ähnlich. Soubeiran bezweifelt die Existenz des Terchlorids, jedoch ist Kane geneigt zu glauben, dass es drei Verbindungen gebe, mit 1, 3 und 5 Atome Chlor auf 1 At. Jod.

(Phil Mag. June 1837.)

Jod- und Bromgehalt der Karlsbader Quellen;

von *Pleichl.*

Nach einer kurzen Notiz des Verfassers gelang es demselben, in dem aus dem Wasser des Sprudel dargestellten Karlsbader Salz (Glaubersalz) Kali zu entdecken[1]). Ueber das Verfahren selbst ist nichts näheres mitgetheilt. Viel interessanter ist das unbezweifelte Vorkommen von Jod und Brom in diesem mineralischen Mikrokosmus. Das Jod wurde aus der Mutterlauge des Karlsbader Salzes durch Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure und auch durch Braunstein allein abgeschieden, und zwar

---

[1]) Bekanntlich gelang es Berzelius nicht, in dem Karlsbader Wasser selbst Kali aufzufinden, jedoch schloss er aus der Gegenwart des Kalifluosilicats in gewissen Sprudelsteinen auf die Anwesenheit von Kali in dem Wasser selbst. Jod wurde nicht aufgesucht, und Brom war noch unbekannt. Vergleiche Gilbert's Annalen Bd. 74, S. 162. M.

Digitized by Google

in solcher Menge, dass nicht nur Stärke gebläuet, sondern auch die violetten Dämpfe beobachtet, und wirkliche krystallinische Flitter von Jod abgeschieden wurden, welche als erstes böhmisches Jod bemerkenswerth sind. Um jedoch das Jod aus der Mutterlauge zu concentriren, wurden die kohlensauren Salze mit Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, die getrocknete Salzmasse mit Alkohol extrahirt, und das Residuum dieser Lösung der genannten Behandlung unterworfen.

Die Ermittlung und Erkennung des Broms war bei der gleichzeitigen Gegenwart von Jod ziemlich schwer. Die beinahe mit Schwefelsäure neutralisirte Mutterlauge wurde mit Weingeist extrahirt, die Solution eingedampft, in Wasser gelöst, mit Ammoniak und Silbersalpeter gefällt, wobei Jod- und Bromsilber gefällt wurden. Zur Ausscheidung des Jods und Broms wurde eine sehr sinnreiche Methode gewählt, welche herausgehoben zu werden verdient. Die Silbersalze wurden mit Chlorplatinkalium innig vermischt und in einem Glasröhrchen erhitzt. Das entweichende Chlor des Platinsalzes zersetzt die Jodide und Bromide. Es erschienen zuerst violette Dämpfe von Jod, darauf rothbraune von Jod, ganz in der Ordnung der Affinität. Es wurden auch die Bromdämpfe gesondert und in einem Gläschen gesammelt. Die etwaigen Einwürfe, dass hier ein Jodbromid, oder gar ein Jodchlorid vorhanden sey, sind gehörig beleuchtet und widerlegt.

(Baumgartner's Zeitschrift IV, S. 91, 97 und 104.)

b) ***Metalle und ihre Verbindungen.***

Cyankalium, als zufälliges Product der Eisenhochöfen;

von *Thomas Clark.*

Auf dem Eisenwerke zu Clyde hat man während der letzten drei Jahre an den mit heisser Luft gespeisten Hochöfen aus Rissen und anderen zufälligen Ausgängen um die Krampen *(Tweers)* ein Salz in flüssiger Gestalt ausschwitzen gesehen, welches in diesem Zustand klar und farblos, erstarrt aber undurchsichtig, weiss und gewöhnlich nicht krystallinisch ist. Es kommt bald in grösserer, bald in geringerer Menge vor; aus welchen Gründen, ist noch nicht ermittelt. Die Arbeiter behaupten, es finde sich am reichlichsten nach einer sogenannten Reinigung *(a scour)* des Ofens, d. h. nachdem entweder durch einen Ueberschuss der flüssigen Ingredienzen des Schmelzprocesses oder durch eine Vermehrung des Brennmaterials die zufällig an der Innenwand des Ofens haftenden Substanzen abgelöst worden sind. Das erwähnte Salz mag indess unter solchen Umständen ausschwitzen, nicht weil es in grösserer Menge erzeugt wird, sondern weil es einen leichteren Ausgang an den Krampen *(Tweers)* findet, wo allein es bisher beobachtet worden ist. In den Clyde-Eisenwerken hatte sich das Salz einmal so angehäuft, dass ein Schiebkarren damit beladen werden konnte. Ein ähnliches Product, doch nicht in solcher Menge, fand Hr. C. auch in anderen schottischen Eisen-

hütten, wo man heisse Luft und Steinkohle zur Feuerung anwendet; wegen der Seltenheit, mit welcher jetzt noch Coaks in Schottland angewandt werden, konnte er nicht ermitteln, ob jenes Product sich auch beim Gebrauche dieses Brennmaterials bilde.

Der Hauptbestandtheil dieses Salzes ist, merkwürdig genug, Cyankalium, das Uebrige kohlensaures Kali, gemengt mit etwas kohlensaurem Natron. Das Cyankalium betrug in einer vor einem Jahre untersuchten Portion mehr als zwei Drittel, in einer später untersuchten aber nur etwa 53 Procent.

Dass das Product aus den erwähnten drei Salzen bestehe, und nur aus ihnen, zeigte die Auflösung in Wasser. Sie war alkalisch, liess, bei Sättigung mit Salpetersäure, Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure, entweichen, und wurde dann nicht gefällt durch Baryt- oder Silbersalze, durch Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium, Kaliumeisencyanür, kleesaures Ammoniak oder kohlensaures Kali.

Die Gegenwart des Cyans wurde zunächst aus dem Geruch der entweichenden Cyanwasserstoffsäure geschlossen. Dass es als Cyankalium, und nicht als Kaliumeisencyanür vorhanden war, ergab sich daraus, dass eine *erst* mit Salzsäure übersättigte und *darauf* mit einer Lösung von Eisenvitriol versetzte Lösung keinen blauen Niederschlag gab, dass dagegen ein solcher entstand, wenn sie *erst* mit Eisenvitriol und *dann* mit einem Ueberschuss von Salzsäure behandelt wurde.

Dass, ausser dem Kali, Natron zugegen sey, zeigte sich, als die salpetersaure Lösung zur Krystallisation abgedampft wurde. Neben den Salpeterkrystallen bildeten sich dann auch einige Krystalle von salpetersaurem Natron. Deutlicher ergab sich dasselbe noch, als ein Pla-

Digitized by Google

tindrath erstlich in die Lösung des Products getaucht, und dann entweder an die Spitze der inneren blauen Löthrohrflamme oder an den Umfang der blauen Alkoholflamme gebracht ward. Bei einem wohl gereinigten Platindrath zeigt sich nichts; bei einem mit Kalisalz-Lösung befeuchteten aber jenseits desselben eine violette Farbe, und bei einem mit Natronsalz-Lösung benetzten ein starkes grüngelbes Licht. Dasselbe ist auch mit einer Lösung von Kali- und Natronsalzen der Fall, selbst wenn letztere nur 1 Procent von ersteren ausmachen. Diese Reaction zeigte nun auch das untersuchte Product.

Aus der mit einiger Schwierigkeit verbundenen Analyse ging hervor, dass das Salz 53,4 pCt. Cyankalium und 45,8 pCt. kohlensaures Kali enthielt.

Die Alkalität des Products ist Veranlassung gewesen, dass die Frauen der Arbeiter auf der Eisenhütte zu Clyde dasselbe zum Waschen benutzten. Es würde sich jedoch leicht, wenn man es in grösserer Menge bestimmt erhielte, zu Blutlaugensalz verwerthen lassen.

(Pogg. Ann. 40, 315.)

Reaction auf Lithion bei Gegenwart von Kali und Natron;

von *Pleischl.*

Es war intressant, numerisch zu ermitteln, wie weit die Empfindlichkeit der rothen Lithionflamme zur Erkennung dieses Stoffes bei gleichzeitiger Gegenwart von Kali-

Digitized by Google

und Natronsalzen gehe. Als Lithionsalz wurde das essigsaure Salz genommen, und als Kalisalz der Weinstein.

1 Th. Lithionsalz mit $4^1/_2$ Th. Weinstein vermischt, geglüht und auf dem Platindrath vor dem Löthrohr geprüft, gab noch eine deutliche Färbung des Randes der Flamme bis zu Ende des Versuchs.

1 Th. Lithionsalz auf 40 Theile Weinstein gab keine bemerkbare Reaction auf Lithion; bei 30 Th. Weinstein eine eben anfangende Reaction mit vorherrschender Kalifärbung; bei 14 Th. Weinstein ziemlich gleiche Intensität der Lithion- und Kaliflamme, bei 11 Th. Weinstein vorherrschende Lithionflamme.

Die Vermischung des Lithionsalzes mit Natronsalzen gab sehr verschiedene Resultate von den eben erwähnten. Die Reaction des Chlornatriums ist so heftig, dass das Lithionsalz bei viel kleinern Quantitäten als sein eigenes Gewicht beträgt, keine Reaction mehr giebt.

Ein Theil Lithionsalz mit $^1/_{10}$ Kochsalz gab nur die gelbe Flamme der Natronsalze; selbst bei $^1/_{20}$ Beimengung von Kochsalz erschien keine Spur von Lithionreaction. Betrug es $^1/_{40}$, so bemerkte man anfänglich eine schwache Röthung der Flamme, sobald aber das essigsaure Salz in kohlensaures verwandelt war, trat nur die Reaction des Natrons ein; dasselbe trat bei $^1/_{100}$ Beimengung ein. Erst wenn das Kochsalz $^1/_{00}$ des Lithionsalzes betrug, bemerkte man gegen Ende des Versuchs an der Spitze des Flammenkegels eine rothe Färbung, welche bei $^1/_{210}$ erst deutlicher wurde, und selbst bei $^1/_{500}$ noch sehr durch die Natronreaction geschwächt war.

Man ersieht aus diesen Versuchen, ein wie unzuverlässiges Reagens das Löthrohr auf Lithion ist, wenn damit andere Alkalien verbunden sind; besonders aber noch, dass man aus dem Ausbleiben der Löthrohrreaction

nicht mit Sicherheit auf die Abwesenheit von Lithion schliessen kann. Proben, die eine reine starke Lithionreaction geben, können demnach auch keine bemerkbare Quantität Natronsalze enthalten.

(Baumgartner's Zeitschrift IV, 1.)

Wirkung des Ammoniaks auf glühende Metalle.

Durch die Versuche von Thenard wurde zuerst die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gelenkt. Er wollte gefunden haben, dass die Metalle, wenn das Ammoniak über dieselben während des Glühens streicht, in spröde zerreibliche Körper verwandelt werden, ohne dass das Gewicht derselben im geringsten zunehme. Despretz hat nun später zu beweisen gesucht, dass sich hierbei eine Verbindung des Metalles mit Stickstoff bilde. Allein seine Versuche und Beweise schienen Berzelius noch nicht genügend, um diesen Schluss daraus zu ziehen.

Prof. Pfaff in Kiel hat diesen Gegenstand wieder aufgenommen und die Frage umgedreht. Bei dieser Einwirkung des Ammoniaks wird es selbst grösstentheils zersetzt in ein Gemenge aus 3 Th. Wasserstoffgas und 1 Th. Stickstoffgas. Wenn man nun nachweisen kann, dass dieses Verhältniss durch die bezeichnete Operation ungeändert bleibt, so könnte man daraus auch den Schluss ziehen, dass kein Theil des Ammoniakgases vorzugsweise in eine Verbindung mit den Metallen einginge, das Entgegengesetzte würde also auch für das andere zeugen.

Digitized by Google

Der Versuch erfordert allerdings viele Sorgfalt und Vorsicht. Der Verf. zog den Kupferdrath dem Eisendrathe vor, um jede Ungewissheit, welche durch die Zersetzung eines kleinen Antheils Wasserdampf, der dem Ammoniakgas noch beigemischt gewesen seyn könnte, zu beseitigen. Zu dem Versuche, der wiederholt angestellt ward, wurden gute Porcellanröhren ausgewählt, in welche eine beträchtliche Länge aufgerollten Kupferdraths von 1 Par. Linie Dicke gesteckt wurde. Das Ammoniakgas wurde aus Salmiak durch gebrannten Kalk entwickelt und über scharf geglühtes Aetzkali geleitet, und die Porcellanröhre an ihrem anderen Ende durch eine rechtwinklich gebogene Röhre mit einer Woulf'schen Flasche verbunden, in welcher Wasser vorgeschlagen war, um das unzersetzt gebliebene Ammoniakgas zu absorbiren. Der Versuch wurde mehrere Stunden fortgesetzt, um eine grosse Menge Ammoniakgas zu zersetzen. Das übergehende Gas wurde in getrennten Portionen aufgefangen. Nach beendigtem Versuche zeigte sich der Kupferdrath mit den schönsten Regenbogenfarben spielend, und die am meisten veränderten Portionen desselben waren in hohem Grade zerreiblich. Die Analyse des übergegangenen Gases geschah durch ein sehr gutes Volta'sches Eudiometer, das $^1/_{100}$ des Volumens des Gases noch sehr genau anzeigte. Das Gas war erst zur Untersuchung gezogen, nachdem ein beträchtlicher Theil, welchem die atmosphärische Luft der Gefässe beigemischt seyn musste, übergegangen war.

Es wurden 3 Detonationsproben gemacht, wovon wir die erste ihrem Detail nach mittheilen wollen. 400 Volume des Gasgemenges wurden mit 200 Vol. Sauerstoffgas gemischt. Nach der Detonation blieben 200 Vol. übrig, es waren also 400 Vol. verschwunden. Von die-

sen sind $^2/_3$, also $266\,^2/_3$ als Wasserstoff anzusetzen. Diese $266\,^2/_3$ hätten zur Verbrennung eigentlich nur $133\,^1/_3$ Vol. Sauerstoff gebraucht; es war also ein Ueberschuss von Sauerstoff von $66\,^2/_3$ Vol. vorhanden. Bei den zwei anderen Versuchen war ein noch grösserer Ueberschuss an Sauerstoff vorhanden.

Ich erlaube mir zu bemerken, dass Hr. Prof. Pfaff den Umstand, wenn nicht übersehen, doch wenigstens nicht erwähnt hat, dass wenn in einem Gemenge von Ammoniakgas und Sauerstoffgas [1]) Detonation statt findet, sich ausser dem Wasser noch salpetersaures Ammoniak in Gestalt eines Nebels bildet. Waren auch hier die Bestandtheile des Ammoniaks vorher schon getrennt, so dürfte doch die Salpetersäurebildung statt finden, da sie ja schon bei Verbrennen des mit Stickstoff gemischten Sauerstoffs eintritt. Auf jeden Fall muss hier, wo der ganze Werth des Versuchs von dieser Frage abhängt, wenigstens experimental ermittelt werden, ob ein Gemenge von Stick- und Wasserstoff sich anders verhalte als das Ammoniakgas selbst. Der Erfolg dieses Nebenumstandes würde aber gerade das Resultat nach sich ziehen, welches Hr. Prof. Pfaff aus seinen Versuchen gezogen hat. Findet nämlich Salpetersäurebildung statt, so wird mehr Sauerstoff verzehrt, als dem Wasserstoff entspricht; da aber der Sauerstoff ganz auf Rechnung des Wasserstoffs gesetzt wird, so muss dieser relativ vermehrt, also der Stickstoff vermindert erscheinen. Auf diesen Erfolg gründet demnach der Verfasser seine Ansicht, dass wirklich in dem vorliegenden Falle der dem

---

[1]) Vergleiche L. Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie 3. Aufl. I, S. 449.

Digitized by

Gemenge mangelnde Stickstoff in Verbindung mit den Metallen geblieben sey. Ich muss jedoch nach dem Vorangegangenen glauben, dass diese Ansicht noch nicht bewiesen ist, und dass es bei den ausgezeichneten Eigenschaften unserer Waagen viel leichter ist, eine Gewichtszunahme bei einem so compacten Körper, als Metalle sind, bestimmt nachzuweisen, als auf einem so indirecten Wege zum sichern Ziele zu gelangen.

(Pogg. Ann. 42, 164.)

Zersetzung schwefelsaurer Salze durch unlösliche Barytsalze.

Gossmann versuchte, ob man ein glaubersalzhaltiges phosphorsaures Natron nicht durch Behandeln mit phosphorsaurem Baryt von seinem Schwefelsäuregehalt befreien könne. Absichtlich angestellte Versuche, wobei phosphorsaurer Baryt mit einem unreinen phosphorsauren Natron, dann aber auch mit reinem Glaubersalze behandelt wurde, zeigten, dass auf diesem Wege keine Zersetzung statt fand, dass also auch das angewendete Verfahren nicht zum Ziele führe.

Es wurde nach diesen Resultaten sogar unwahrscheinlich, dass die Methode von Kolreuter, das Glaubersalz durch kohlensauren Baryt zu zersetzen, in Wirklichkeit gegründet sey. Versuche zeigten diess bestätigt,

und lehrten, dass die Zersetzung nach dem Verhältniss der grösseren chemischen Masse stattfände. Dass diese Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur stattfände, und durch Erhöhung derselben gerade umgekehrt wird, war schon länger bekannt.

(Buchn. Rep. 61, 49.)

Neues Hydrat des Bittersalzes.

Fritzsche bemerkte, dass aus einer concentrirten Auflösung von Bittersalz sich bei 0° ein emailweisses Salz in grösseren und kleineren Krystallen absetzt, welches man getrennt erhalten kann. Die grösseren Krystalle sind wasserhell und nur die kleineren opac. Bei Temperaturen über 0° wird das Salz trüb, und es entsteht gewöhnliches Bittersalz und eine Lösung von diesem Salze, welche von dem frei gewordenen Wasser herrührte. Die Krystalle behalten dabei ihre äussere Form, sind aber innerlich nichts als ein Aggregat kleiner Bittersalzkrystalle; eine Erscheinung, die vom schwefelsauren Nickeloxyd und mehreren andern Salzen schon längst bekannt ist. Wurden besonders reine Gruppen des neuen Salzes durch Austrocknen auf ihren Wassergehalt untersucht, so zeigte sich dieses Salz aus 1 At. wasserfreiem Salze und 12 Atomen Wasser zusammengesetzt, während das Bittersalz bekanntlich nur 7 Atome enthält.

(Bull. scient. Acad. Pet. VI, Nr. 13.)

Digitized by Google

Besondere Eigenschaft des schwefelsauren Ceroxyduls.

Otto in Braunschweig beobachtete, dass Auflösungen von schwefelsaurem Ceroxydul durch Erhitzen trüb, und beim Abkühlen wieder durchsichtig werden. Trennt man die sich ausscheidenden Krystalle von der Flüssigkeit, löst sie in Wasser auf, so zeigt die Auflösung beim Erhitzen wieder dieselbe Eigenschaft. Man hat Vorsicht und Schnelligkeit anzuwenden, dass diese Krystalle sich nicht theilweise beim Abkühlen auf dem Filtrum wieder auflösen. Der Grund der Erscheinung beruht, wie die Analyse gelehrt hat, darin, dass einem in der Kälte löslichen Salze ein Theil seines Wassers in der Hitze entzogen wird, wodurch die ausgeschiedenen Krystalle entstehen. Die Formel des neuen Salzes ist $Ce\,O + SO_3 + 1\,^1/_2$ Aq., während das gewöhnliche schwefelsaure Salz 3 Aq. enthält. Es lässt also beim Erhitzen die Hälfte seines Wassergehaltes los. Die Erscheinung erinnert an die Eigenschaft anderer Salze, bei hoher Temperatur wasserärmere Verbindungen abzusetzen (kohlensaures, schwefelsaures Natron) oder gar alles Wasser zu verlieren, wie das Kochsalzhydrat schon unter 0° zeigt. Die geringere Löslichkeit gewisser Körper in heissem, dann in kaltem Wasser (Gyps, Kalk, Bittererde) scheint ebenfalls damit zusammenzuhängen. Das wasserleere schwefelsaure Ceroxydul erhärtet mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, wie ähnlich der gebrannte Gyps, trocknes schwefelsaures und kohlensaures Natron und viele andere Salze zeigen.

(Pogg. Ann. 40. 404.)

Der Eisenchlorür - Salmiak.

Winkler hat diese Verbindung genauer untersucht, von der Berzelius angiebt, dass sie durch Kochen von Eisenfeile mit Salmiak erhalten werde, und die L. Gmelin in seinem Handbuche der theoretischen Chemie (I, 1147) als Einfach-Chloreisen-Salmiak aufführt.

60 Gran durchs Abdampfen der Auflösung in Pulverform erhaltenes fast ganz oxydfreies Eisenchlorür wurden mit 240 Gran Salmiak und 1 Unze Wasser erhitzt, die Auflösung bis auf $^2/_3$ eingekocht, kochend heiss filtrirt, das Filtrat in einem, die Einwirkung der Luft abhaltenden Gefässe 24 Stunden an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, und die ausgeschiedenen Krystalle von der Flüssigkeit getrennt, möglichst schnell getrocknet, und *völlig* trocken in einem luftdicht schliessenden Glase aufbewahrt.

Diese Krystalle sind wasserfreie, farblose, glasglänzende, meistens sehr regelmässig ausgebildete Rhomboëder, welche sich sehr reichlich im Wasser lösen. Diese Auflösung schmeckt scharfsalzig, hintennach süsslich styptisch, dem Eisenchlorür ähnlich, und verhält sich gegen Reagentien genau wie Eisenoxydulsalze. Die Krystalle färben sich selbst in verschlossenen Gläsern bald gelblich, was von anhängender Feuchtigkeit herrührt; an der Luft erfolgt diese partielle Zersetzung schon in wenigen Stunden. Diese leichte Zersetzbarkeit der Verbindung wird wohl der Einführung derselben als Arzneimittel entgegenstehen. Die Analyse wurde auf folgende Weise unternommen: 10 Gran der sorgfältig getrockneten, noch völ-

Digitized by Google

lig weissen Krystalle wurden in destillirtem Wasser gelöst, die Auflösung erhitzt, und so lange tropfenweise mit reiner Salpetersäure versetzt, bis alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt war. Nach dem Erkalten schied man mittelst Ammoniak das Eisen als Eisenoxydhydrat. Dieses wurde sorgfältig ausgewaschen und geglüht.

Als Mittel von drei Versuchen mit sehr übereinstimmenden Resultaten wurden aus 10 Gran der krystallisirten Verbindung 0,701 Eisenoxyd erhalten. Nimmt man nun den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds zu 30,77 pCt., den Chlorgehalt des Eisenchlorürs zu 56,73 pCt., so entsprechen 0,701 Gran Eisenoxyd 0,4853023 Eisen, und diese 1,122 Eisenchlorür und die procentische Zusammensetzung des neuen Salzes ist mithin folgende:

88,78 Chlorammonium.
11,22 Eisenchlorür.
100

(Buchn. Rep. 59, 171.)

Zusammengesetzte Wirkung der Knochenkohle auf Eisensalze.

Anthon fand, dass schwefelsaures Eisenoxydul vollständig von Knochenkohle aus einer Auflösung gefällt werden kann. Hierbei bedurfte er jedoch 9 Theile Kohle auf einen Theil Eisenvitriol, um letzteren ganz auszufällen. Er suchte nun zu ermitteln, ob nicht die in der

Knochenkohle enthaltene kohlensaure Kalkerde an dieser Fällung Antheil habe, und laugte nun die Knochenkohle mit Salzsäure vollkommen aus. Allein mit dieser Kohle gelang es nicht mehr, das schwefelsaure Eisenoxydul auszufällen, obgleich die dadurch erlangte Kohle nach Bussy's Versuchen bekanntlich sehr bedeutende entfärbende Kraft besitzt. Es ist demnach klar, dass die in der rohen Knochenkohle enthaltenen unverbrennlichen Stoffe, und namentlich die kohlensaure Kalkerde einzig jene Fällung bewirkt haben, eine Eigenschaft, die schon Demarçay zu quantitativen Scheidungen angewendet hat. Es sind demnach diese Versuche durchaus nicht mit jenen zu verwechseln, wo gewisse schwer lösliche Salze, wie Chlorblei, Sublimat und ähnliche, auch von reiner Kohle ausgefällt werden (vgl. A. d. Ph. XX, 155).

(Buchn. Repert. 59, 47.)

Schwefelsaures Zinkoxyd mit $3^1/_2$ Atom. Wasser.

Anthon beobachtete in einer mit dieser Salzlösung gefüllten Flasche zweierlei Krystalle, welche sich deutlich durch das Aeussere unterschieden. Die eine Art von Krystallen war der gewöhnliche Zinkvitriol mit 44 pCt. oder 7 At. Krystallwasser; die andere Art, welche Rhomboëder vorstellte, hatte nur 27 pCt. oder $3^1/_2$ At. Wasser, demnach die Hälfte von dem vorigen.

Digitized by Google

Diese Krystalle waren undurchsichtig, verwitterten nicht bei gewöhnlicher Temperatur, und verloren bei erhöhter Temperatur ihr Krystallwasser. Sie sind auch im Wasser schwerer löslich als das gewöhnliche Salz.

(Journ. für pract Chem. X, 351.)

Reines Nickeloxyd.

Anthon empfiehlt zur Darstellung eines reinen Nickeloxyds folgende Methode.

Das käufliche Nickel oder die Kobaltspeise wird in mässig starker Salpetersäure aufgelöst, wobei die Einwirkung gegen Ende durch Wärme unterstützt wird. Nun werden durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas alle Metalle gefällt, die dieser Reaction unterworfen sind, als Kupfer, Wismuth, Arsenik. Es wird filtrirt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und nun etwas Aetzkali, jedoch nicht viel, hinzugesetzt. Dadurch wird zunächst Nickeloxydhydrat gefällt, allein durch das fortwährende Kochen kömmt dieses an allen Stellen mit dem darin enthaltenen Eisensalze zusammen, und es wird nun das Eisenoxyd ausgefällt, während eine entsprechende Menge Nickeloxyd sich auflöst. Es kömmt hier darauf an, aus Erfahrung die gehörige Menge des Kalis zu erlernen, damit weder unzersetztes Eisensalz darinnen bleibt, noch ein Verlust von Nickeloxyd statt finde. Man erkennt den rechten Punct daran, wenn nach halbstündigem Kochen der Niederschlag braun ist, mit eingemengten grü-

nen Flecken von Nickeloxyd. Es wird nun filtrirt, um besser beobachten zu können, und nun dieselbe Operation noch einmal vorgenommen, indem das gefällte Nikkeloxyd auch wiederum gerade so auf das Kobaltoxyd wirkt, welches das einzige Metall ist, das noch neben dem Eisen darin seyn kann. Man erkennt den rechten Punct daran, wenn die der Ruhe überlassene Flüssigkeit nur noch ein wenig grün erscheint, sicherlich auch, wenn nach längerem Kochen der Niederschlag deutlich Nickeloxyd zeigt.

(Buchn. Rep. 89, 44.)

Ueber die Löslichkeit der Säuren des Arseniks in fetten Körpern.

v. Grundner stellte in Folge einer Preisfrage über diesen Punct eine Menge genauer Versuche an, und fand, dass die beiden Säuren des Arseniks sich in Fetten und fetten Oelen auflösen. Die Auflösung geschieht sowohl bei gewöhnlicher als erhöhter Temperatur. Man erkennt die Gegenwart der arsenigen Säure durch unmittelbares Einströmenlassen von SH_2 in die fette Substanz, wobei sich sogleich Schwefelarsenik bildet, den man jedoch erst durch Zusatz von Terpenthinöl fällen und ausscheiden konnte. Die vollständige Abscheidung und Bestimmung des Arsenikgehaltes geschah, indem man das Fett mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, durch den Scheide-

Digitized by Google

trichter schied, und aus der Flüssigkeit mit SH_2 fällte und bestimmte. Das Fett oder Oel selbst hatte hierbei keine besondere Veränderung erlitten. Die Aufnahme der arsenigen Säure ist nur eine Lösung, indem durch das Wasser schon wieder die arsenige Säure entzogen wird, und bei gleichzeitiger Gegenwart von mehr Wasser gar keine Auflösung im Fette statt findet. Die Quantitäten der aufgenommenen Säure sind im Ganzen sehr gering, z. B. Schweineschmalz und Mohnöl nur $^1/_{30}$ pCt., Butter $^1/_{10}$ pCt., Ricinusöl nahe 1 pCt.

Das Verhalten der Arseniksäure ist im Wesentlichen dasselbe, nur dass von dieser von allen Fetten mehr aufgenommen wird, z. B. von Schweineschmalz und Butter $^1/_5$ pCt., Mohnöl beinahe 3 pCt., Ricinusöl 3 $^1/_2$ pCt.

(Buchn. Rep. 61, 289.)

Quecksilber im Mercurialspeichel.

Leopold Gmelin fand in dem Speichel von Personen, welche durch den *äusserlichen* Gebrauch von Quecksilber an Salivation litten, unzweifelhaft die Gegenwart von Quecksilber vor. Die Speichelmengen waren in sehr bedeutendem Maasse aus der Clinik der Universität Heidelberg erhalten worden.

Die erste Probe gab kein vollkommen entscheidendes Resultat. Zwei Pfund des Speichels wurden unter später wiederholtem Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft, dann mit Salpetersäure aufgenommen und nicht

ganz bis zur Trockne eingedampft, wobei sich ein Fett ausschied. Die vom Fett abfiltrirte Lösung gab beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Schwefel, der jedoch eine bräunlichgelbe Färbung zeigte. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in ein Uhrglas gestülpt, mit Salpetersalzsäure abgedampft, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, und dann, nach der Smithson'schen Methode, mit Gold und Stanniol in Berührung gebracht. Nach mehrstündiger Einwirkung zeigte sich das Gold allerdings etwas grauweiss gefärbt, jedoch sehr schwach. Der Versuch war nicht entscheidend. Bei einem zweiten Versuche wurde der Speichel von einer andern Person angewendet, welche ebenfalls nur durch Einreibungen das Quecksilber gebraucht hatte. Der Speichel war blassgelb, getrübt und enthielt viele Schleimflocken. Er wurde in derselben Art mit Salpetersäure eingedampft, dann wieder, wie oben, in Salpetersalzsäure und reiner Salzsäure aufgenommen, und nun in die Flüssigkeit ein Goldblättchen und ein Stückchen Eisendrath gebracht; denn nach vorläufigen Versuchen veränderte das Eisen unter Salzsäure nur dann die Farbe des Goldes, wenn Quecksilber zugegen war. Es ist eine kleine galvanische Kette, wobei das Gold als negatives Metall das Quecksilber ausscheidet, während der Strom durch die Verwandtschaft des Eisens zum Chlor erregt worden ist. Das amalgamirte Gold wurde, um die Erscheinung isolirt und in einem kleinern Raum zusammengedrängt zu erhalten, in einem kleinen Berzelius'schen Kugelröhrchen ausgeglüht. Es nahm sogleich eine gelbliche Farbe an, und lieferte allmählig im engern Theile der Röhre einen sehr schwachen metallischen Anflug, jedoch zu fein, um selbst mit der Lupe deutliche Queck-

Digitized by Google

silberkügelchen erkennen zu können. Der Eisendrath selbst lieferte beim Ausglühen einen immer noch schwachen, aber im Vergleich doch viel stärkern Anflug, in welchem sich unter der Lupe höchst feine deutliche Quecksilberkügelchen erkennen liessen, die bei mehrwöchentlicher Aufbewahrung unter nochmaligem Hin- und Herbiegen in grösseren, mit dem blossen Auge leicht erkennbaren, Tropfen zusammenflossen. Es wäre demnach der Uebergang des Quecksilbers aus der Haut in den Speichel, und somit auch ins Blut factisch nachgewiesen, und es ist dabei durch Verdunstung gewiss ein nicht unbedeutender Bruchtheil des erlangten Quantums v eloren gegangen.

Für die Analyse bietet die Methode von Smithson keine besondere Vorzüge mehr dar, und wir werden uns lieber an der von Gmelin eingeführten Modification derselben halten. Das Goldblatt kann ganz wegfallen, und man zersetzt die erhaltene kleine Menge von Flüssigkeit in einem verkorkten Glasröhrchen bei etwas erhöhter Temperatur durch Eisen, oder vielleicht noch besser durch Kupfer, und glüht das Metallstückchen in einem passenden Glasröhrchen gelinde aus, wodurch sich der entscheidendste Beweis, nämlich die Darstellung sichtbarer Metallkügelchen, beibringen lässt.

(Pogg. Ann. 41, 438.)

Digitized by Google

Verhalten des Phosphorwasserstoffs gegen Quecksilberauflösungen;

von *H. Rose*.

Die gasförmigen Verbindungen von Phosphor und Schwefel haben in ihrem chemischen Verhalten wenig Analogie mit einander. Nur gegen Kupfersalze verhält sich das Phosphorwasserstoffgas so, wie die homologe Verbindung des Schwefels gegen fast alle Metallsalze: nämlich nur hier wird reines Phosphorkupfer gefällt, während viele Metalle gar nicht, andere als reine Metalle, wie Gold und Silber, gefällt werden. Ein sonderbares Verhalten zeigt das Phosphorwasserstoffgas gegen Quecksilberlösungen, mit welchen es eine ähnliche Zersetzung hervorbringt, wie die schon länger bekannte durch Schwefelwasserstoff, die ebenfalls in ihrer Natur zuerst von demselben Verfasser erkannt wurde.[1])

Die Quecksilberoxydsalze nämlich, so wie die entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Brom, Jod und Fluor zeichnen sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefelwasserstoffgas vor allen anderen Metallsalzen ganz besonders aus, indem das durch Schwefelwasserstoffgas in den Auflösungen ersterer hervorgebrachte Schwefelquecksilber sich, wenn ein Ueberschuss des Quecksilbersalzes vorhanden ist, mit diesem

---

[1]) Magazin für Pharmacie Bd. XXIV, S. 335.

zu merkwürdigen unlöslichen Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen verbinden kann, in welchen oft das Quecksilbersalz Eigenschaften besitzt, die es im isolirten Zustand nicht zeigt; das salpetersaure Quecksilberoxyd wird z. B. in seiner Verbindung mit Schwefelquecksilber durch concentrirte Schwefelsäure auch bei Erhitzung nicht zersetzt.

Die Salze keines anderen Metalles zeigen diese Eigenschaft, sich mit der Schwefelverbindung ihres eigenen Metalles zu verbinden, wenigstens nicht in dem Grade, wie die des Quecksilbers. Man bemerkt zwar etwas, aber nur entfernt Analoges bei den Salzen des Bleies, des Antimons und anderer Metalle, aber wenn diese Salze wirklich Verbindungen mit ihren Schwefelmetallen bilden, so sind diese von so geringer Verwandtschaft, dass Wasser sie schon mit Leichtigkeit zersetzen kann.

Das Phosphorwasserstoffgas zeigt sich nun dem Schwefelwasserstoffgas, hinsichtlich seines Verhaltens gegen Quecksilberauflösungen, in sofern analog, als die Niederschläge, welche in diesen durch jenes Gas hervorgebracht werden, aus Verbindungen von Phosphorquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze bestehen. Aber es zeigt sich wieder darin vom Schwefelwasserstoffgase verschieden, dass ein Uebermaass des angewandten Phosphorwasserstoffgases die gebildete Verbindung nicht in reines Phosphorquecksilber umzuwandeln vermag, während bekanntlich ein Uebermaass des Schwefelwasserstoffgases alle Verbindungen von Schwefelquecksilber mit einem Quecksilbersalze in reines Schwefelquecksilber umändert.

Die meisten Versuche sind mit der Auflösung des Sublimates angestellt worden, jedoch auch das Verhalten gegen schwefelsaures und salpetersaures Quecksilberoxyd

geprüft worden. Die Aehnlichkeit der Niederschläge mit den Fällungen durch Ammoniak in denselben Flüssigkeiten, hat sich als nur scheinbar herausgestellt. Die Niederschläge des Phosphorwasserstoffgases in Quecksilberoxydlösungen haben im feuchten Zustande eine weisse Farbe, die in Quecksilberoxydulsalzen eine schwarze.

Nach den früheren Versuchen des Verfassers hat das Phosphorwasserstoffgas, auf welche Weise es auch bereitet wurde, immer dieselbe Zusammensetzung. Bei seiner Bereitung durch freies Kali hat es nur dadurch einen Gehalt von freiem Wasserstoffgas, weil hier das Kali auf eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kali wirkt, wodurch phosphorsaures Kali und Wasserstoffgas entsteht. Die wichtigsten Erscheinungen bei der Einwirkung unseres Gases auf eine Lösung von Quecksilberchlorid sind die folgenden:

Man erhält einen Niederschlag von gelber Farbe, wenn man irgend eine Modification des Phosphorwasserstoffgases durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid leitet. Ist das Gas rein und frei von Wasserstoffgas, und letztere Auflösung im Uebermaass vorhanden, so wird das Gas vollständig absorbirt. Durch die ersten Blasen des Gases entsteht oft in der Quecksilberchloridauflösung eine schwärzliche Fällung, besonders in verdünnten Lösungen, die nach kurzer Zeit aber ganz verschwindet. Die gelbe Farbe des Niederschlages hat viel Aehnlichkeit mit der des Quecksilberoxydhydrats, welches aus einer Quecksilberchloridauflösung durch einen Ueberschuss von reinem Kali gefällt wird.

Vermeidet man so viel wie möglich den Zutritt der Luft, und fällt aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Quecksilbers, so enthält die von dem gelben Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Spuren von Phos-

phor- oder phosphorichter Säure, welche allerdings darin enthalten sind, wenn man in einem offenen Becherglase das Gas durch die Quecksilberchloridauflösung leitet. Der Verf. hat immer die Vorsicht gebraucht, diess Gas durch die Flüssigkeit in eine Flasche mit enger Mündung, welche fast ganz gefüllt war, sehr langsam zu leiten, und besonders darauf zu sehen, dass keine Blase des nicht absorbirten Gases sich bei Berührung mit der Luft entzündete. Die Operation wurde immer unterbrochen, wenn ein grosser Theil des Quecksilberchlorids in der Flüssigkeit noch nicht zersetzt war.

Die vom gelben Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält freie Chlorwasserstoffsäure. In dieser ist jedoch der gelbe Körper nicht auflöslich, denn man kann das Quecksilber vollständig aus der Chloridauflösung fällen. Der Körper ist immer von derselben Beschaffenheit, er mag sich im Anfange der Operation gebildet haben, oder später, und auch wenn Phosphorwasserstoffgas nach gänzlicher Fällung des Quecksilbers durch die Flüssigkeit geleitet wird.

Der Niederschlag muss schnell filtrirt und mit kaltem Wasser eiligst so lange abgewaschen werden, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Silberoxydauflösung kein Chlor mehr entdeckt werden kann. Man muss ihn darauf zwischen Löschpapier legen, etwas damit pressen und ihn sodann über Schwefelsäure im luftleeren Raume vollständig trocknen. Ohne diese Vorsichtsmaassregeln zersetzt er sich ausserordentlich leicht. Süsst man ihn mit kochendem, oder bloss mit Wasser von nur einer Temperatur von 60° bis 70° C. aus, so wird er grau durch sich reducirendes Quecksilber; er fängt an dann dieselbe Veränderung zu erleiden, wie durch Temperaturerhöhung. Wenn man nicht abgekühltes und nicht über

Chlorcalcium geleitetes Phosphorwasserstoffgas, und besonders solches, das mit heissen Wasserdämpfen gemengt ist, durch eine Quecksilberchloridauflösung leitet, so erhält man keinen rein gelben Niederschlag, sondern einen schmutzig grauen, der viel reducirtes metallisches Quecksilber enthält. Auch durchs Liegen an feuchter Luft zerlegt sich die Verbindung, so wie auch unter Wasser; sie muss daher, sorgfältig getrocknet, gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt werden. Je gelber die Farbe des Körpers ist, um so reiner ist er; eine blasse Farbe zeigt, dass er schon eine theilweise Zersetzung erlitten hat.

Man erhält denselben gelben Körper, wenn Phosphorwasserstoffgas durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid in starken Alkohol geleitet wird.

Vor dem Löthrohr plötzlich erhitzt, zeigt diese Verbindung im ersten Augenblicke eine grüne Phosphorflamme, wie viele andere phosphorhaltige Körper.

Die wichtigsten chemischen Erscheinungen sind in der Kürze ungefähr folgende: Mit warmem Wasser in einem luftdicht verschlossenen Gefässe längere Zeit in Berührung zersetzt er sich in reines metallisches Quecksilber, und das Wasser enthält Salzsäure, phosphorichte Säure, aber keine Spur von Quecksilber. Mit Kali wird dieser Körper sogleich schwarz und giebt beim Erhitzen ebenfalls reines Quecksilber aus. Trocken erhitzt zersetzt er sich gänzlich, indem zuerst salzsaures Gas, dann metallisches Quecksilber entweicht, und ein wenig ungeschmolzene Phosphorsäure zurückbleibt. Aus den Resultaten der Zersetzungen, so wie aus einer eigens angestellten Analyse dieses Stoffes ergab sich, dass der gelbe Körper eine Verbindung ist:

1) von einem Phosphorquecksilber, das dem Phosphorwasserstoffgase analog zusammengesetzt ist, d. h. welches auf 2 Atome Phosphor 3 Atome Quecksilber enthält;
2) von Quecksilberchlorid, das in solcher Menge darin enthalten seyn muss, dass der Quecksilbergehalt desselben dem des Phosphorquecksilbers gleich ist;
3) von Wasser, und zwar 3 Atome auf 1 Atom des Phosphorquecksilbers.

Die Zusammensetzung würde sich also durch folgende Formel ausdrücken lassen:

$$(2P + 3Hg) + (3Hg + 6Cl) \, 3H_2 \, O.$$

Die Analyse wurde in der Art gemacht, dass eine Portion des Stoffes in Salpetersäure gelöst wurde, und aus dem erhaltenen Quecksilberchlorür das Quecksilber mit Zinnsalz reducirt wurde. Aus der salpetersauren Flüssigkeit wurde das Quecksilberoxyd, dessen kleine Menge durch den entsprechenden Chlorgehalt mit Silbersalz bestimmt war, sammt dem überschüssigen Silbersalz mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, die Flüssigkeit mit einem bestimmten Zusatz von Bleioxyd eingedampft und geglüht, wobei sich aus dem Uebergewicht des Bleioxydes der Gehalt an Phosphorsäure ergab.

Zur Controlle wurde durch Destillation alles Chlor als salzsaures Gas entwickelt und mit Ammoniak und Silbersalz bestimmt, das Quecksilber aber metallisch gewogen. Der Körper bestünde nach alle diesem aus:

Phosphorquecksilber	43,40
Quecksilberchlorid .	53,10
Wasser.	3,50

was gut mit den durch die Analyse erhaltenen Resultaten stimmt.

Der in Quecksilberbromid durch Ph. W. gefällte Körper ist etwas dunkler gelb als der oben beschriebene, jedoch nicht näher untersucht worden, indem er eine ganz ähnliche Zusammensetzung voraussehen liess.

Das Verhalten des Ph. W. Gases zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd gab ganz ähnliche Erscheinungen. In dem sehr saueren Salze (um die Fällung von Mineral-Turpeth zu verhindern) schlugen die Blasen des Gases einen anfangs gelben, bald aber weiss werdenden Niederschlag zu Boden, der sich leicht absondern liess. Die Resultate der Analyse, die ebenfalls mit grosser Umsicht ausgeführt ist, lassen folgende Zusammensetzung herleiten:

Phosphorquecksilber	31,56
$^2/_3$ schwefelsaures Quecksilberoxyd	65,41
Wasser	3,03.

Merkwürdig ist, dass diese basische Verbindung aus einer sauren Auflösung gefällt wurde.

Um dieselbe Erscheinung beim salpetersauren Quecksilberoxyde zu verfolgen, wurde dieses Salz im sauren und verdünnten Zustande angewendet.

Auch in dieser Auflösung brachten die ersten Blasen des Phosphorwasserstoffgases einen gelblichen Niederschlag hervor, aber durch mehr hinzutretendes Gas wurde er weiss, sonderte sich gut von der Flüssigkeit ab, und liess sich gut filtriren. Er wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, wodurch er gelb wurde. An der Luft zog er indessen wieder Feuchtigkeit an und wurde weiss.

Dieser Körper gehört zu den heftig detonirenden Verbindungen. Wird eine kleine Menge davon, ungefähr von dem Volum einer kleinen Erbse, in einem offenen Gefässe mässig erhitzt, so explodirt er mit einem

Knall, wie der eines Pistolenschusses, weshalb es gefährlich ist, mit diesem Körper Untersuchungen anzustellen. Wie bei allen sehr heftig detonirenden Substanzen wurden auch bei der Explosion dieses Körpers nur die nächsten Umgebungen zertrümmert. Auch durch den Stoss explodirt diese Verbindung doch lange nicht so heftig, wie durch Erhitzung.

Auch durch einen sehr langsamen Strom von Chlorgas fand die Explosion gleich beim Anfange des Versuches statt. Im Wasser vertheilt findet diess nicht statt.

Auch dieser Körper besteht aus Phosphorquecksilber mit einem basischen Quecksilbernitrat in der folgenden Art:

Phosphorquecksilber	29,06
Halbsalpeters. Quecksilberoxyd . .	70,94.

Wie in allen Verbindungen, von denen in dieser Abhandlung geredet wurde, so sind auch in dieser die näheren Bestandtheile nur lose an einander gebunden; und dieser Umstand, so wie auch wohl der, dass diese Verbindung wasserfrei ist, sind wohl die Ursache des heftigen Verpuffens bei nur etwas erhöhter Temperatur. Es wirkt dann gleichsam plötzlich trockne Salpetersäure auf Phosphor, und auch der Sauerstoffgehalt des Oxyds trägt zur plötzlichen Oxydation des Phosphors mit bei. Die entsprechende Schwefelverbindung explodirt nicht.

Der analoge Körper mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung dargestellt war schwarz, und verprasselte erhitzt ohne Detonation. Er wurde nicht weiter untersucht.

(Pogg. Ann. Bd. XXXX, S. 78.)

Scheidung des Iridiums aus den Platinrückständen zu Petersburg;
von *Frick*.

Das Iridium stellt im feinvertheilten Zustand, wie es aus seiner salzsauren Lösung durch Zink gefällt wird, eine sehr werthvolle schwarze Porcellanfarbe dar, die das Porzellanfeuer verträgt. Es ist jedoch die Gewinnung dieses Stoffes aus den Platinrückständen mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden, wegen der ausserordentlichen Hartnäckigkeit, mit der diese bereits mit Königswasser behandelten Rückstände jeder ferneren Aufschliessung widerstehen.

Diese Rückstände wurden zunächst in einem eisernen Mörser pulverisirt, wobei eine kleine Quantität des sehr harten Osmium-Iridiums zurückbleibt, welches Gruben in den Mörser machte, ohne verkleinert zu werden. Das abgesiebte Pulver wurde nun noch auf einem Quarzsteine mit Läufer fein zerrieben. Darauf wurde es mit dem gleichen Gewichte chemisch reinen Salpeters gemengt und in cylindrischen Porcellanschmelztiegeln bei anfangs gelindem Feuer, nachher aber steigender Glut bis zur vollständigen Zersetzung des Salpeters geglüht. Die geglühte Masse wurde mit kochendem Wasser aufgeweicht, abgekratzt und alles in ein Gefäss gespült, worin es dem allmähligen Absetzen überlassen wurde. Nachdem dieses geschehen, wurde abgegossen, noch einigemal mit reinem heissen Wasser aufgeschlemmt, und zuletzt der schwarze Bodensatz in einer Porcellanschale ausgetrocknet. Es wurde nun diese mühsame Operation des Glühens mit Salpeter, Auslaugens und Absetzens noch zweimal wiederholt, und der dadurch erhaltene

Digitized by

schwarze Niederschlag jetzt erst mit Königswasser bei nicht bis zur Siedehitze gesteigerter Temperatur behandelt. Durch mehrmaliges Umrühren mit einem Porcellanspatel verhindert man das feste Ansetzen an den Boden des Gefässes.

Man erhält so, neben einem immer noch nicht durch Königswasser aufzuschliessenden Rückstande, eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche durch Absetzenlassen vom Niederschlage getrennt wird. Es wird abgegossen, mit reinem Wasser nachgewaschen und wiederum absetzen gelassen. Dieses dauert nun schon ziemlich lange, da die Körner durch alle diese Behandlungen fortwährend an Masse verlieren, und darum um so schwieriger zu Boden senken.

Die nicht aufgeschlossenen Rückstände werden dem obigen Glühungsverfahren wiederum unterworfen, oder, beim technischen Betriebe, einer neuen Portion zugeschlagen. Die erhaltenen Lösungen in Königswasser werden nun alle zusammengemischt, um sie gleichartig zu machen, dann mit Schwefelsäure versetzt, und nun eine starke blanke Zinkstange hineingehangen. Alle 24 Stunden wird das schwarze Pulver einmal abgespült, und diess mehrere Wochen lang fortgesetzt, bis sich nichts mehr auf das Zink niederschlägt. Der erhaltene schwarze Niederschlag wird mehreremal mit Salzsäure digerirt, dann auf dem Filter gesammelt, getrocknet, und als reines Irid verbraucht.

Es ergeben sich hierbei noch mehrere andere geringhaltige Flüssigkeiten, deren Zugutmachung wir absichtlich übergehen, da sie nur dem damit Arbeitenden von grösserem Belange sind.

(Pogg. Ann. Bd 40, S. 209.)

Iridium, Schmelzbarkeit desselben.

Prof. Bunsen in Cassel hat über die Schmelzbarkeit des genannten sehr feuerbeständigen Metalles neue Versuche angestellt, die mit Erfolg gekrönt waren. Children hat mit seiner grossen voltaischen Säule nur kleine geschmolzene Kügelchen dieses Metalles erhalten, und Berzelius ist es mit dem Knallgasgebläse nicht gelungen, einen geflossenen Regulus, sondern nur zusammengesintete Stücke darzustellen. Er machte diesen Versuch auf einem Stücke gebrannten feuerfesten Thones. Bunsen fand nun, dass diess sehr gut gehe, wenn man das Metallpulver statt auf Thon, auf eine gut ausgebrannte Löthrohrkohle legt, und es gelang ihm, nicht nur einzelne Stückchen in Fluss zu bringen, sondern sogar schon geflossene Massen zu einer Metallkugel zu vereinigen. Mit Hülfe des grossen Knallgasgebläses, womit Hr. Döbler die Kalkkugel seines Microscopes erhitzt, gelang es Iridiumstücke bis zum Gewichte eines Grammes in vollkommenen Fluss zu bringen. Die Lichtentwicklung ist dabei so bedeutend, dass sie dem Glanze mehrerer hundert Kerzen gleichkommt. Das Metall frittet sehr bald an den Ecken zusammen, und schmilzt mit blanker Oberfläche zu einer Kugel.

Der Versuch gelingt am besten, wenn man das Metall so nahe als möglich an die Oeffnung der ausströmenden Gase bringt. Das Iridium scheint dann eine bedeutende Menge Gas zu absorbiren, welches beim Erstarren wieder entweicht, und ganz ähnlich wie beim Silber die Erscheinung des Spratzens bewirkt. Das Metall zeigt

Digitized by Google

nach dem Erkalten gleichsam kleine Auswüchse auf der Oberfläche, im Innern aber viele Höhlungen, die man beim Abfeilen der Stücke bemerkt.

Das zu dem Versuche angewandte Iridium war nach Wöhler's Methode dargestellt, und zeigte sich frei von fremden Beimischungen. Ein 0,4 Grammen schwerer Regulus, der aus acht Stückchen zusammengesetzt war, besass einen sehr ausgezeichneten Metallglanz, weisse Farbe, zwischen der des Silbers und Zinns, und zum Theil spiegelnde, zum Theil matte Oberfläche, auf der sich eine Anlage zur krystallinischen Bildung erkennen liess. Das Metall ist in diesem Zustande ebenfalls sehr spröde, und zerspringt unter dem Hammer in kleine Stücken, welche einen ausgezeichnet glänzenden feinkörnigen Bruch zeigen. Es ist härter als Eisen, lässt sich leicht feilen, und ist sehr politurfähig. Im Inneren zeigen sich viele Höhlungen, die sich selbst durch mehrmaliges Umschmelzen des Metalls nicht entfernen lassen, und wahrscheinlich von absorbirtem Knallgase herrühren. Das specifische Gewicht lässt sich daher auch nicht mit Sicherheit bestimmen. Es ist nie über 15,93 gefunden worden, obwohl man annehmen kann, dass es bei dem dichten Metall viel bedeutender ist.

Das Iridium lässt sich leicht mit anderen Metallen direct legiren. Bis zum Schmelzen erhitzt und mit Kupfer in Berührung gebracht, vereinigt es sich leicht damit. Schon eine höchst geringe Menge Kupfer bewirkt eine blassrothe Färbung. Eine Legirung aus 1 Theil Iridium und 2 Theilen Kupfer besitzt eine blassrothe Farbe, lässt sich sägen, bohren, feilen und unter dem Hammer plattschlagen; schmilzt verhältnissmässig *leicht*, ist sehr politurfähig und scheint sich unverändert an der Luft zu erhalten.

Es liesse sich noch die Frage aufstellen, ob die Kohle bei diesem Schmelzen ganz ohne Einfluss auf die Schmelzbarkeit des Metalles ist, indem sie sich vielleicht mit demselben verbindet. Nach der mündlichen Versicherung des Hrn. Dr. Geitner aus Schneeberg, der in diesem Zweige der Technik ein sehr competentes Urtheil hat, ist das reine Nickelmetall in heftigstem Feuer, worin Stücke von Platin zusammengehen, vollkommen unschmelzbar, während es im Kohlentiegel mit Leichtigkeit schmilzt. Der Einfluss der Kohle auf Eisen ist bekannt, und wie es mit den andern schwer schmelzbaren Metallen, wie Chrom, Mangan, Kobalt u. dgl. ohne Anwesenheit überschüssiger Kohle aussehen würde, sind wir ausser Stand zu beurtheilen.

(Pogg. Annal. Bd. 41, S. 207.)

Iridium, neue Lösungsmethode desselben.

Hr. Fellenberg in Bern hat eine sehr einfache Methode aufgefunden, das der chemischen Lösung so sehr widerstrebende Iridium aufzulösen. Die meisten jetzt gebräuchlichen Methoden haben den Uebelstand, dass sie nicht auf einmal die ganze Menge des in Arbeit genommenen Stoffes in Auflösung bringen. Man erhält nach der vorliegenden Methode das Iridium als leicht lösliches Chlorid, während man es sonst nur als alkalisches Doppelchlorür in Auflösung bekam. Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Chlors, mit Hülfe der Wärme

Digitized by Google

die meisten Schwefelmetalle in die entsprechende Chlormetalle zu verwandeln.

Um diess zu erzielen, wird das aus den Platinerzen erhaltene Iridium, gleichviel ob es Osmium enthalte oder nicht, in einem Achatmörser zum feinsten Pulver zerrieben; davon hängt zum grossen Theil das Gelingen des Versuches ab. Diess Pulver wird nun mit seinem dreifachen Gewicht Schwefelblumen und dem sechsfachen Gewicht trocknen kohlensauren Kalis oder Natrons gemischt, in einem gut verschlossenen Porcellantiegel nach und nach erhitzt, und endlich so lange stark rothglühend erhalten, bis keine schwefligen oder Schwefeldämpfe mehr wahrgenommen werden können. Nach dem Erkalten des Tiegels wird die braunschwarz gewordene Masse zu Pulver zerrieben und darauf so lange mit siedendem Wasser gewaschen, als dieses noch auf eine Bleilösung reagirt. Durch blosses Abgiessen lässt sich das Schwefeliridium leicht von der Flüssigkeit trennen. Endlich trocknet man dieses wohl aus, damit es keine Feuchtigkeit mehr enthalte, und reibt es wieder zu feinem Pulver. War alles Iridium in Schwefelmetall verwandelt worden, so ist man des Erfolgs gewiss; dazu war aber die grosse Zertheilung des Metalles nothwendig.

Man bringt nun das Schwefeliridium in eine Kugelröhre und setzt diese mit einem Apparat in Verbindung, in welchem trocknes Chlorgas entwickelt wird. Zuerst wird der Apparat mit trocknem Chlorgas gefüllt, und hierauf das Schwefeliridium in der Kugel durch eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug erhitzt. So wie die Hitze einwirkt, entwickeln sich Chlorschwefel und Schwefel, die überdestilliren, aber nicht aufgefangen werden. Die Masse, die bis dahin schwarz, krystallinisch und glänzend war, wird nun braun und endlich rothgelb.

Digitized by Google

Wenn kein Chlorschwefel sich mehr zeigt, wird die Hitze bis zum starken Rothglühen der Kugel gesteigert, und noch so lange Chlor über die Kugel geleitet, bis keine Veränderung mehr wahrzunehmen ist.

Hiermit ist nun der Versuch beendet. Man entfernt das Feuer, und lässt den Apparat, mit Chlor gefüllt, erkalten. Das Chloriridium bildet nun eine orangefarbene Masse, die sich in kaltem destillirten Wasser augenblicklich mit dunkel orangerother Farbe zur klaren Flüssigkeit, ohne allen Rückstand, auflöst. Die Lösung ist Iridiumchlorid. Manchmal hat sie einen Stich ins Purpurfarbene und kann dann möglicherweise Sesquichlorid enthalten. Ist ein Rückstand geblieben, so besteht derselbe entweder aus Iridiummetall, oder Kieselsand, oder glänzendweissen Blättchen von Osmiumiridium, die allen früheren Einwirkungen entgangen sind; letztere können leicht durch Schlemmen von den andern Substanzen getrennt werden.

Diess ist nun die Methode, das Iridium aufzulösen. Sie kann auf alle Platinrückstände angewandt werden, und giebt ein leichtes Mittel an die Hand, mehrere Substanzen zu trennen.

Ist Osmium im Iridium enthalten, so wird das Chlorgas feucht angewendet; in diesem Falle erhält man Osmiumsäure statt Osmiumchlorid, welcher Körper gar zu schwer zu verdichten ist. Die Osmiumsäure erhält man in einer gut abgekühlten langen Glasröhre, die in eine Spitze ausgezogen ist, vom Iridium, welches in der Kugel zurückbleibt, geschieden. Der Verfasser wurde durch Zufall auf diese Trennungsmethode geführt. Der bedeutende Einfluss des Schwefels bei dieser Operation liegt darin, dass derselbe, wenn er chemisch mit dem Iridium ver-

bunden war, dieses Metall zu gleicher Zeit im status nascens und in einem Zustande von höchster Vertheilung zurücklässt. Es ist ja auch bekannt, dass Schwefelmetalle sich an der Luft leichter rösten lassen als reine Metalle, und dass in diesem Falle ebenfalls die Oxydationsstufe der Schwefelungsstufe entsprechend ist.

(Pogg. Ann. 41, 210.)

Krystallrechte Salzlaugen.

Anthon giebt folgende Tabelle an, um durch Bestimmung des specifischen Gewichtes den Krystallisationspunct der Salzlaugen zu erkennen. Das spec. Gewicht bezeichnet die Dichtigkeit einer gesättigten Salzlösung bei 6 bis 7° R. Man muss also alsdann eine heisse Salzlauge theilweise bis zu dieser Temperatur abkühlen, um diese Bestimmung vorzunehmen. Es wäre zweckmässiger gewesen, wenn man die Normaltemperatur so hoch genommen hätte, dass man im Sommer immer durch frisches Brunnenwasser hätte darstellen können, also 9 bis 10° R. Allein diese kleine Differenz kann man wohl vernachlässigen. Die Tabelle selbst ist folgende:

doppelt chromsaures Kali	1,065
salzsaures Natron	1,205
einfach chromsaures Kali	1,368
schwefelsaure Magnesia	1,267
schwefelsaures Kupferoxyd . . .	1,170
" Zinkoxyd	1,421

salzsaurer Baryt	1,270
" Strontian	1,379
Alaun	1,045
schwefelsaures Kali	1,072
kohlensaures Natron	1,107
salpetersaures Natron	1,377
Kaliumeisencyanür	1,130
Sublimat	1,041
salpetersaures Bleioxyd	1,372
doppelt oxalsaures Kali	1,014
Oxalsäure	1,027
Seignettesalz	1,234
Boraxsäure	1,014.

(Buchn. Rep. 59, 346.)

---

c) *Organische Basen und Säuren.*

Aconitin, Darstellung desselben.

Das Aconitin ist in England in sehr vielen verzweifelten Fällen gegen den Tic douloureux mit grossem Erfolg angewandt worden, und zwar in Form einer Salbe, bestehend aus einem Gran des Alkaloids und sechszig Gran Schmalz, mit welcher die leidenden Theile 10 bis 15 Minuten lang gerieben werden.

Man bereitet, nach Hrn. Morson in London, das Alkaloid am besten, wenn man das alkoholische Extract der trocknen Wurzel mit verdünnter Säure (z. B. Schwe-

14 *

felsäure) behandelt, um das fette Oel abzusondern. Darauf setzt man zu der sauren Lösung so viel Ammoniak, dass sie ein wenig alkalisch reagirt. Das Aconitin schlägt sich nun nieder, und bedarf zu seiner fernern Reinigung nichts als eine Auflösung in Aether und eine Behandlung mit Thierkohle in der gewöhnlichen Weise. Hitze ist bei dem ganzen Process zu vermeiden. Im Zustande der Reinheit ist das Aconitin vollkommen weiss, so gut wie unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether und Säuren. Die Menge, in der man es aus der Wurzel zieht, ist sehr gering.

(Pogg. Ann. 42, 175.)

Atropin, Darstellung desselben.

Richter hat eine Darstellung des Atropins angegeben, welche sich durch mehrere Eigenthümlichkeiten auszeichnet. Die gepulverte Wurzel wird mit kaltem Wasser vollkommen erschöpft und dabei ganz verfahren, wie bei einem kaltbereiteten Extracte. Diesen Auszug erwärmt man bis zu 16 oder 24 Grad und setzt ihn mit einer hinreichenden Menge Bierhefe in geistige Gährung, wodurch der Zuckergehalt der Wurzel zerstört wird. Nach der etwa in 3 Tagen vollendeten Gährung filtrirt man das Ganze. Man erhitzt nun zum Kochen, um alles zum Gerinnen zu bringen, was auf diese Weise sich ausscheidet, und scheidet nochmal durch Filtration ab. Das erhaltene Fluidum wird zur Consistenz von Mellago ein-

Digitized by Google

gedampft. Dieses Extract wird mit Ammoniak (1 Unze auf 1 Pfund Wurzel) aufgelöst und zersetzt, dann die Hälfte vom Gewichte an Weingeist zugesetzt und damit eine Zeit lang digerirt. Der geistige Auszug enthält das narcotische Princip mit seiner eigenthümlichen Säure, und dem Blauschillerstoff, welcher die Eigenschaft besitzt, mit Alkalien blau zu schillern. Man zieht den Weingeist im Destillationsapparate über, und bringt den Rückstand wieder zur Extractdicke. Es wird nun nochmal mit Ammoniak und Weingeist, und dann mit Aether versetzt, um das sogenannte Pseudotoxin abzuscheiden (warum nicht gleich das erstemal?). In der Auflösung bleiben Atropin, nebst der Atropasäure und dem Blauschillerstoff, Aether und Weingeist werden abdestillirt, mit Wasser zur Syrupsconsistenz vermischt, und mit Ammoniak das Atropin gefällt. Es scheidet sich als ein gelblichbrauner Niederschlag aus, der noch einmal mit Ammoniak abgespült wird.

Das Atropin wird durch vorsichtiges Erhitzen von seinem Ammoniakgehalt befreit, dann in einer sehr schwachen Schwefelsäure aufgenommen, mit Blutkohle entfärbt, zur Syrupdicke eingedampft und mit Ammoniak das Atropin als ein weisser Niederschlag abgeschieden. Es wird durch Schmelzen unter wenigem Wasser von seinem Ammoniak befreit. Es besitzt alsdann eine wachsartige Consistenz, ist von weisser ins Gelbe sich ziehende Farbe, in diesem Zustande frei von allem Geruch, hat einen bitterlichen Geschmack und ist sehr wenig löslich in Wasser. Die Auflösung in Wasser stellt die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers und bräunt sogar das Curcumapapier, welche Färbung mit dem Trocknen verschwindet, aber beim Nasswerden wieder eintritt. Die weingeistigen Lösungen erstarren beim freiwilligen Verdunsten zum

Digitized by Google

geleeartigen Körper. Es schmilzt unter der Temperatur des kochenden Wassers, ohne zerstört zu werden. Bei vorsichtigem Erhitzen über dem Kochpunct ist ein grosser Theil sublimirbar, welcher sich ohne deutliche Krystallisation an das Gefäss gleich einem dicken Rauche anlegt. Die Atropasäure erhält man, wenn die ammoniakalische Flüssigkeit, woraus das Atropin geschieden wurde, durch Erhitzen ihres Ammoniaks beraubt, dann mit Kali sättigt, mit Thierkohle entfärbt, eindampft und nun mit verdünnter Schwefelsäure das atropasaure Kali zersetzt, und das Ganze zur Krystallisation hinstellt. Die Eigenthümlichkeit dieser Säure ist noch nicht gehörig erwiesen.

(Journ. f. pr. Chem. XI, 29.)

Das Jervin, eine neue Pflanzenbasis.

E. Simon in Berlin giebt an, in den Wurzeln von Veratrum album (sog. Radix Hellebori albi) eine neue Pflanzenbasis auf folgende Weise dargestellt zu haben.

Das alkoholische Extract der Wurzel wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und die geklärten salzsauren Flüssigkeiten mit reinem kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt und der Alkohol abdestillirt, wobei das meiste zu einer krystallinischen Masse gesteht. Beim Auspressen entfernt man den grössten Theil des nicht krystallinischen

Veratrins. Wird der Kuchen nochmal mit Weingeist angefeuchtet und ausgepresst, so erhält man die neue Basis fast rein.

Die ausgepresste Flüssigkeit enthält beide Basen, nämlich die neue und Veratrin. Man verdampft zur Trokkenheit und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure. Das Jervin bildet mit der Schwefelsäure eine sehr schwer lösliche Verbindung, während das schwefelsaure Veratrin aufgelöst bleibt.

Die ausgezeichneten Eigenschaften des Jervins sind, dass es mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure Verbindungen bildet, die im Wasser schwer löslich sind. Die mit Schwefelsäure löst sich am schwierigsten. Durch Säureüberschuss lösen sie sich nicht bedeutend leichter. Essigsäure und Phosphorsäure bilden mit dieser Base leicht lösliche Verbindungen, aus welchen die 3 mineralischen Säuren die Base ausscheiden. Eine Elementaranalyse ist bis jetzt nicht gemacht.

(Pogg. Ann. 41, 569.)

Tanningensäure (Catechusäure).

Mit diesem Namen bezeichnete Med.-Assessor Büchner in Mainz eine von ihm im Catechu entdeckte und rein dargestellte Säure, worin er das die Eisensalze grün färbende Princip dieses Arzneikörpers findet. Die erste Nachricht darüber befindet sich in einer schon im Jahre

1833 von ihm herausgegebenen, und von Geiger bevorworteten Preisschrift, woraus sich ein Auszug im Buchner's Repertorium Bd. 46, S. 325 findet. Nach dem Verf. gebraucht die Säure zur Lösung 3 bis 4 Theile kochendes Wasser, dagegen 16000 Theile kaltes Wasser zur Lösung. Sie reagirt auf Eisenoxydsalze mit intensiv rein grüner Farbe, die noch bei 90000facher Verdünnung bemerkbar ist. Beim Erwärmen schmilzt die Tanningensäure; stärker erhitzt wird sie zersetzt und verbreitet den Geruch nach verbrannten Haaren. Feucht an der Luft stehend nimmt sie eine dunkle Farbe an, und verwandelt sich zuletzt vollkommen in Moder. Der Entdecker stellt diese Säure auf folgende leichte Weise dar: Das Catechu wird vollkommen mit kaltem Wasser erschöpft, der Rest in der achtfachen Menge kochenden Wassers aufgelöst, die Lösung so lange mit basisch essigsaurem Blei versetzt, bis die Flüssigkeit filtrirt die Farbe von altem Rheinwein zeigt; sie wird nun kochend heiss filtrirt und setzt alsdann beim Erkalten die Säure als ein körniges Pulver ab. Nach 12 Stunden wird abfiltrirt, und noch einmal in kochendem Wasser gelöst und siedend heiss filtrirt.

Berzelius[1]) hat dieser Säure Aufmerksamkeit geschenkt und dieselbe unter seiner Aufsicht von Dahlström darstellen lassen. Gepulvertes und gesiebtes Catechu wurde auf einem Filtrum ohne umzurühren, durch einen Strom ununterbrochen deplacirenden kalten Wassers so lange ausgewaschen, bis dieses farblos ablief. Der Rückstand wird zwischen Löschpapier möglichst

---

[1]) 14ter Jahresbericht, S. 255 (deutsche Uebersetzung).

Digitized by Google

schnell getrocknet, weil er durch längere Berührung mit der Luft im feuchten Zustande eine braunere Farbe annimmt. Es wird nun so lange mit warmem Alkohol digerirt, als noch Säure übrig ist, was man daran erkennt, dass das Filtrum nach dem Trocknen mit einer Menge weisslicher Puncte besetzt ist. Der Alkohol wird zur Hälfte abdestillirt und der gebildete bräunliche Niederschlag abfiltrirt. Die Lösung wird bei 40° bis zur Hälfte abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Nach einigen Stunden setzt sich die Säure krystallinisch ab. Sie hat eine graubraune Farbe, wird auf ein Filtrum genommen, zwischen Löschpapier schnell getrocknet, und nun in heissem Wasser gelöst und mit Bleiessig gefällt, wie oben beschrieben wurde. Nur wird vorher alles Bleisalz durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, wobei wahrscheinlich noch das Schwefelblei als entfärbendes Mittel wirkt, denn nach dem Aufkochen und Filtriren wird die Säure in vollkommen weissen, erhöhten Vegetationen, aus nadelförmigen Krystallen bestehend, erhalten, die beim Trocknen ein glänzendes schuppiges Ansehen bekommen.. Die Säure röthet Lackmuspapier schwach, und scheint nur eine geringe Sättigungscapacität zu haben. Das Filtrirpapier muss vorher mit Salzsäure ausgewaschen seyn, weil es sonst die wässrige Lösung der Säure blau färbt.

Eine fernere Abänderung der Darstellung dieser Säure ist neuerdings von Winkler[1]) angegeben worden. 4 Unzen fein zerriebenes Catechu werden mit destillirtem Was-

---

[1]) Buchner's Repert. 59, 39.

ser zu einem dünnen Breie angerieben, und dieser auf einem Filtrum vollkommen mit Wasser ausgewaschen. Die rückständige Masse wird ausgepresst und die noch halb feuchte mit 80 procentigem Weingeist gelöst. Das Filtrat wird mit 36 Unzen dest. Wasser gemischt, im Wasserbade erhitzt, und nun so lange kleine Portionen von basisch essigsaurem Blei hinzugesetzt, bis eine abfiltrirte Probe wasserhell erscheint. Man trennt nun den Niederschlag durch ein Filtrum und versetzt die vereinigten Flüssigkeiten mit 4 Unzen schwefelsauren Natrons. Das Blei wird demnach hier als Sulfat, statt nach Berzelius als Sulfur gefällt, welches das wesentlich unterscheidende dieser Methode ausmacht. Es wird heiss filtrirt, und aus dem Filtrat scheidet sich die Tanningensäure nach und nach in ganz weissen, matt seidenglänzenden Krystallen aus.

Svanberg[1]) hat diese Säure, die er Catechusäure nach ihrem Ursprunge nennt, im Laboratorium von Berzelius genauer untersucht. Er fand ebenfalls, dass sie durch das Verfahren von Büchner nicht ganz rein erhalten werde, und löste diese nun einmal gereinigte Säure in warmem Wasser auf, fällte sie vollkommen mit Bleizucker und zersetzte das so gewonnene catechusaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoffgas. Die Catechusäure wurde mit warmem Wasser aus dem Schwefelblei ausgezogen, wobei letzteres den Farbstoff zurückhielt, wenn man das Wasser nur bis zu 90° C. erwärmt, und in einer solchen Menge nahm, dass dasselbe nicht gesättigt werden konnte. Ohne diese Vorsicht wurde die Lösung gefärbt.

---

[1]) Pogg. Annal. 39, 161.

Die Catechusäure ist eine äusserst schwache Säure, keine stärkere als der Zucker. Sie treibt aus kohlensaurem Kalk nicht die Kohlensäure aus, wenn man sie auch damit kocht. Löst man Catechusäure in kohlensaurem Kali auf, so geht nicht eher Kohlensäure fort, als bis man die Säure in so grosser Menge anwendet, dass beim Erkalten ein Theil derselben herauskrystallisirt. Dieser Versuch muss bei Ausschluss der Luft geschehen, am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, weil sonst die Säure sich zersetzt und in eine andere Säure umwandelt, von der weiterhin mehr.

Bringt man trockne Catechusäure in eine mit Ammoniak gefüllte Glocke, so wird das Gas absorbirt, und die Säure geht mit demselben eine Verbindung ein, die indess so wenig Bestand hat, dass ihr ganzer Alkaligehalt fortgeht, wenn man sie in ein Vacuum bringt oder sie erwärmt. Nachdem die Säure mit Ammoniakgas behandelt, und von diesem im luftleeren Raum wieder befreit worden ist, löst sie sich noch im kalten Wasser; allein einige Augenblicke hernach geht sie in ihren früheren Zustand zurück und fällt in Gestalt eines weissen Pulvers zu Boden. Lässt man zu den Verbindungen der Säure mit Alkalien Luft hinzutreten, so fangen sie bald an, unter Absorption von Sauerstoff, sich zu verändern, werden erst roth und dann schwarz.

Die Catechusäure giebt keinen Niederschlag mit Leimlösung. Essigsaurer Kalk wird mit weisser Farbe gefällt. Der Niederschlag löst sich nicht in Wasser, nicht einmal in warmem, fängt aber bald an, wie alle Verbindungen der Catechusäure, sich bei Zutritt der Luft zu färben.

Essigsaures Bleioxyd wird von der freien Säure mit weisser Farbe gefällt. Der Niederschlag löst sich all-

mählig, wenn man ihn auf dem Filtrum lange wäscht, und an der Luft wird er schnell gelb, wesshalb er möglichst rasch ausgepresst und sodann über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet werden muss.

Dieses Salz, obwohl es sich unmöglich vollkommen weiss und rein erhalten liess, war doch das einzige, welches zur Bestimmung des Sättigungsvermögens der Säure angewandt werden konnte. 0,4235 Grm. catechusaures Bleioxyd wurden verbrannt; das gemeinsame Gewicht vom Bleioxyd und metallischem Blei betrug 0,1882 Grm. Hievon waren 0,0460 metallisches Blei. Nach diesem Versuch ist das Sättigungsvermögen der Säure = 5,95, und deren Atomgewicht = 1683,94.

Da die freie Säure leichter rein und farblos darzustellen ist als das Bleisalz, so wurde erstere auch zur Elementaranalyse verwendet.

0,4380 Grm. Catechusäure gaben 0,9905 Grm. Kohlensäure und 0,1862 Grm. Wasser. Diess entspricht:

Kohle	62,53
Wasserstoff . . .	4,72
Sauerstoff	32,75.

Geht man bei der Rechnung von der Analyse des catechusauren Bleioxyds aus, und nimmt an, dass die mit Kupferoxyd verbrannte Säure ein Atom Wasser enthalte, so findet man die wasserhaltige Säure zusammengesetzt nach der Formel C_{15} H_{12} O_6, nach welcher sie in Procenten enthalten würde:

Kohle	62,94
Wasserstoff . . .	4,11
Sauerstoff	32,95.

Das Bleisalz würde demnach kein chemisch gebundenes Wasser enthalten.

Der Verfasser hat nun ferner das Verhalten der Catechusäure gegen Alkalien studirt, und dabei eine neue Säure entdeckt, die er unter dem Namen

Japonsäure

unterscheidet.

Behandelt man die Catechusäure, unter Zutritt der Luft, mit ätzendem Kali, so fängt die Lösung bald an ihre Farbe zu verändern; anfangs wird sie rosenroth, dann bald hochroth, dunkelroth und zuletzt schwarz. Dass dabei Sauerstoff aus der Luft absorbirt werde, findet man leicht, wenn man ein wenig Catechusäure in eine über Quecksilber mit Sauerstoffgas gefüllte und am Boden eine Schicht von Aetzkalilauge enthaltende Glasglocke bringt. Wie viel Sauerstoff dabei absorbirt werde, ist nicht direct ermittelt worden, aber man kann diess leicht aus der Zusammensetzung der beiden Säuren berechnen. Ist ätzendes Kali im Ueberschuss und zugleich auch Wärme angewandt, so geht die Umwandlung der Catechusäure schneller vor sich. Mit Ammoniak tritt dieselbe Umwandlung ein. Zu den folgenden Versuchen wurde immer ätzendes Kali angewandt, und mit einem Ueberschuss desselben und in der Wärme die Catechusäure unter vollem Zutritt der Luft mehrere Tage lang behandelt. Die alkalische Flüssigkeit wurde darauf mit Essigsäure in Ueberschuss behandelt, dann fast zur Trockne abgedunstet und darauf mit Weingeist übergossen, welcher das essigsaure Kali löste und ein saures Kalisalz zurückliess. Diess war saures japonsaures Kali, welches, zu seiner Reinigung, mehrmals mit Weingeist gewaschen werden musste.

Um die Säure aus dem japonsauren Kalisalze zu erhalten, löst man es in Wasser auf und setzt Salzsäure in möglichst geringem Ueberschuss hinzu, wobei die Säure

sich ausscheidet und nur unbedeutend sich im Wasser löst; wendet man Salzsäure in grösserem Ueberschuss an, so löst sich mehr Japonsäure. Die Japonsäure ist schwarz, und löst sich nur unbedeutend in kaltem Wasser, fast gar nicht, wenn sie zuvor streng getrocknet worden. Frisch bereitet und noch feucht löst sie sich stärker in warmem Wasser, und setzt sich beim Erkalten in Gestalt von schwarzen Körnern daraus ab. Ihre Lösung in Wasser röthet Lackmuspapier. Sie ist unlöslich in Weingeist. Von Essigsäure wird sie nicht aus ihren Lösungen gefällt; aber wenn das neutrale Kalisalz mit überschüssiger Essigsäure eingetrocknet wird, so verwandelt es sich in das saure. Die Salze der Japonsäure krystallisiren nicht, sondern trocknen zu harten und gestaltlosen Massen ein. Das neutrale Kalisalz erhält man, wenn man das saure in sehr concentrirtem Zustand mit ätzendem Kali kocht und das überschüssige Kali mit Weingeist auszieht. Das japonsaure Kali giebt schwarze, voluminöse, in verdünnter und kalter Salpetersäure nicht lösliche Niederschläge mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chloraluminium, Chlorberyllium und Chloryttrium. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt es einen tief dunkelgrünen Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd dagegen einen schwarzen; letzterer erweist sich bei langem Auswaschen etwas löslich im Wasser, wird, nach Trocknen bei 100°, von Salzsäure nicht zersetzt, wohl aber von ätzendem Kali, welches die Säure auszieht und Silberoxyd hinterlässt.

Die Sättigungscapacität der Säure wurde aus dem Silbersalze bestimmt und zu 3,6 gefunden, so wie das einfache Atomgewicht zu 1370,4. Die Elementaranalysen wurden mit dem Silbersalz und der reinen Säure

Digitized by Google

ausgeführt. Darnach enthält die Säure im freien Zustande 1 At. Wasser, und ihre Formel ist $C_{12}\ H_8\ O_4 + Aq$.

Ausser der Japonsäure unterscheidet Svanberg noch die

Rubinsäure,

die er aus der Catechusäure durch kohlensaures Kali darstellt. Löst man nämlich erstere in dem genannten Salze ohne Mithülfe der Wärme auf, so wird die Lösung nach einiger Zeit roth und trocknet zu einer unkrystallinischen harten Masse ein, die sich träge in Wasser löst. Dieselbe ist nun rubinsaures Kali mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali.

Wendet man Wärme beim Abdunsten an, so schwärzt sich die Lösung allmählig und enthält dann japonsaures Kali, wesshalb alle Abdunstungen, bei denen Rubinsäure zugegen ist, freiwillig oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen müssen. Das eingetrocknete rubinsaure Kali wird, möglichst fein gepülvert, in Wasser eingerührt, welches eine längere Zeit bedarf, um sich ganz damit zu sättigen. Das Gelöste, vom Ungelösten abfiltrirt, wird mit Essigsäure versetzt, um die Kohlensäure des überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalis auszutreiben, wobei diese mit Aufbrausen fortgeht, und auch etwas Rubinsäure, wenn die Essigsäure in Ueberschuss zugefügt ist. Die Lösung wird von der gefällten Rubinsäure möglichst schnell abfiltrirt (weil diese bei Zutritt der Luft allmählig in Japonsäure übergeht), und dann mit starkem Weingeist gefällt; dabei fällt das rubinsaure Kali nieder und in der Lösung bleibt essigsaures Kali zurück, schwach rubinroth gefärbt durch eine geringe Portion von zugleich aufgelöstem rubinsaurem Salz. Das rubinsaure Kali wird zur Abscheidung des anhaftenden essigsauren Kalis einige Male mit Weingeist

Digitized by Google

gewaschen. Es fällt Erd- und Metallsalze mit rother Farbe, und die Niederschläge lösen sich etwas beim Auswaschen, nachdem sie von dem hinzugesetzten Erd- oder Metallsalze grösstentheils befreit worden sind.

Zur Analyse und Atomgewichtsbestimmung wurde das Silbersalz verwendet. Die Sättigungscapacität ist darnach 4,18, das Atom 2351,2 und die Formel $C_{18} H_{12} O_9$. Es scheint, dass die Rubinsäure nicht im ungebundenen Zustande existiren kann, indem sie bald auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs sich in Japonsäure verwandelt.

Käse- und Wurstgift.

Bley hat sich mit der Untersuchung von verdorbenem Käse beschäftigt, um vielleicht den räthselhaften Giftstoff, der bis jetzt allen Bemühungen der Chemiker ausgewichen ist, zu bannen. Durch mehrere Operationen erhielt der Verfasser eine Säure, welche mit jener Käsesäure übereinstimmt, die man erhält, wenn man den durch Essigsäure gefällten Käsestoff an der Luft längere Zeit mit Wasser stehen lässt, und die Flüssigkeiten abdunstet. Ob aber hierin das Gift des faulen Käses bestehe, und ob überhaupt diese Käsesäure giftig sey, bleibt unentschieden, und somit die Sache beim Alten.

Auch die Bemühung, im alten Käse Wurstgift (?) zu entdecken, hatte keinen Erfolg, und man erhielt nichts als ein ranziges Fett.

(Arch. d. Ph. X, 272.)

Digitized by Google

Aethersäure-Apparat.

Böttger hat einen sehr einfachen und wirksamen Aethersäure-Apparat aus Asbestfäden, die mit Platin überzogen sind, construirt.

In eine gewöhnliche einfache Spirituslampe wird ein aus langfaserigem Tyroler Asbest bestehender Docht an die Stelle des baumwollenen beigesetzt. An dem obern Ende ist dieser Docht möglichst aus einander gespreitzt, was sich durch mehrmaliges hin- und herbiegen der einzelnen Asbestfäden leicht bewerkstelligen lässt. Diesen faserig verzupften Theil benetzt man mit durch etwas Alkohol zu einer breiartigen Masse angerührten Platinsalmiak, so dass die faserige Krone des Dochtes davon ganz durchdrungen erscheint. Hierauf glüht man diesen Theil mittelst eines Löthrohres gehörig aus, füllt dann die Lampe mit Aether, Alkohol oder dergleichen, und setzt sie unter einem etwa 3 Zoll weiten, mit einem nach innen zu gebogenen Rand versehenen Glashelm. Der verplatinte Theil des Dochtes ragt etwa einen Zoll hoch in den inneren Theil dieses Helmes. An die Abzugsröhre passt man ein zur Aufnahme der condensirten Flüssigkeit bestimmtes Glas. In Zeit von 24 Stunden kann man mehrere Unzen der aldehydhaltigen Flüssigkeit gewinnen. Glüht der mit Aether unterhaltene Platinasbest einmal, so lässt er sich selbst durch den heftigsten Windstoss nicht mehr auslöschen. Je feinfaseriger der mit Platin überzogene Theil des Dochtes ist, desto wirksamer ist er.

(Journ. f. pr. Chem. X, 61.)

Digitized by Google

Bleipflasterbereitung.

Pirngruber bereitet das einfache Bleipflaster, auf eine Erfahrung von 30 Jahren gestützt, in der folgenden Art. Er rührt die Bleiglätte mit Wasser zu einem feinen Breie an, dessen Consistenz so ist, dass die Masse nicht vom Spatel fliesst. Sobald das Oel die gehörige Hitze erreicht hat, wird die Bleiglätte Spatelweise eingetragen, doch so, dass nach jeder Eintragung die Feuchtigkeit ganz verprasselt oder verraucht ist, bis eine neue Eintragung folgt. Hat das Oel die rechte Hitze, so geht die Pflasterbildung sehr schnell vor sich, so dass nach dem Eintragen des letzten Spatels und dem Verdampfen der letzten Portion Feuchtigkeit das Pflaster fertig und von ganz gleicher Beschaffenheit ist. In Zeit von 1½ bis 2 Stunden soll man mit Leichtigkeit an 24 Pfund Pflaster bereiten können. Es kommt alles nur darauf an, dem Oele den rechten Grad von Hitze zu geben.

(Buchn. Rep. 58, 395.)

Bleipflasterbereitung auf nassem Wege.

Dieselbe ist in neuerer Zeit wieder von mehreren Seiten angeregt worden, ohne dass sich jedoch etwas neues darüber herausgestellt habe. Diese Arbeit ist sehr leicht auszuführen und giebt ein ganz erkleckliches Re-

Digitized by Google

sultat. Die im destillirten Wasser gelöste Seife muss erhitzt werden, dass die gelatinöse Masse zu einer wirklichen Lösung zerfliesst. Die Schleswig-Holsteinische Pharmacopoe giebt eine Vorschrift dazu, und erlaubt das so erhaltene Pflaster für Emplastrum Cerussae oder album coctum zu halten. Eigentlich ist es jedoch nichts als Empl. Diachylon simplex mit der Weisse des Empl. Cerussae, denn von letzterem unterscheidet es sich dadurch, dass es seine Weisse nicht einem Antheile von unzersetztem Bleiweiss, sondern lediglich der Reinheit der Stoffe verdankt. Die genannte Pharmacopoe zersetzt 6 Unzen venetianische Seife durch 3½ Unze Bleizucker. Die vorgeschriebenen Mengen Wasser sind aber zu gering; denn 6 Unzen Seife bringen 30 Unzen Wasser noch ganz zum Erstarren. Es ist vortheilhaft, die Fällung mit warmen Flüssigkeiten, und das Auskneten beim rechten Puncte der Abkühlung vorzunehmen. Das Auskneten muss mit voller Kraft geschehen, wobei das Wasser aus der gerinselartigen Masse, wie aus einem Schwamme ausfliesst, und die Theilchen, wie beim Buttermachen, zusammenkleben. Es hängt allein von dieser Operation ab, ob man ein dichtes oder poröses, innen nasses Pflaster erhält. Der grösste Vorwurf, den man diesem Pflaster mit Recht macht, ist seine zu grosse Härte und Sprödigkeit, die man freilich durch Zusatz von etwas Oel oder Fett, oder von Essigsäure zum Bleizucker, wodurch freie Fettsäuren gefällt werden, lindern könnte.

d) *Indifferente organische Stoffe.*

Das Berberin.

Das Berberin wurde von Hrn. Hofrath Buchner in München entdeckt, dargestellt und seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach von Vater und Sohn erschöpfend untersucht. Es ist ein eigenthümlicher Bestandtheil der Berberiswurzel, gewöhnlich durch eine sehr schöne gelbe Farbe ausgezeichnet, soll aber auch jetzt von seinem Farbestoffe befreit, in rein weissen Nadeln krystallisirt erhalten worden seyn. Da bis jetzt dieses auch in der Heilkunde eingeführten Stoffes noch nicht in den Annalen gedacht worden ist, so theilen wir hier Hauptmomente aus der Naturgeschichte dieses Stoffes mit.

Was die Bereitungsart des Berberins betrifft, so ist sie sehr einfach und sicher. Man übergiesst die zerschnittene Wurzelrinde mit einer angemessenen Menge kochenden Wassers, lässt es damit unter öfterm Umrühren einige Stunden in Digestion, giesst ab und wiederholt diese Infusion noch ein- bis zweimal. Der Rückstand wird ausgepresst, die vereinigten und etwas erwärmten Auszüge seiht man durch, und dampft sie bis zur Consistenz eines dünnen Extractes ab. Dasselbe behandelt man alsdann in der Wärme zu wiederholtenmalen, oder so lange als noch merklich bitter schmeckende Auszüge erhalten werden, mit Alkohol von 82 Procent, die braungefärbten Tincturen giesst man von dem braunrothen, hygroscopischen Extracte ab, filtrirt sie, destillirt davon den grössten Theil des Weingeistes wieder ab, und stellt die rückständige Flüssigkeit in einer flachen Schale an einem kühlen Orte in die Ruhe. Nach

Verlauf von 24 Stunden wird man dieselbe von feinen, gelben, federartigen Kryställchen durchwebt finden, welche man von der sie umgebenden braunen, schmierigen Masse durch Pressen zwischen feiner Leinwand und Abwaschen mit kaltem Wasser so viel wie möglich zu befreien sucht.

Diese Krystalle stellen nun das unreine Berberin dar. Man hat zur weitern Reinigung und Entfärbung desselben verschiedene Methoden, als Wiederauflösen desselben in Weingeist, Behandeln dieser Auflösung mit thierischer Kohle, Bleioxydhydrat etc. versucht, ohne durch die eine oder die andere derselben zu einem genügenden Resultate zu gelangen. Das beste Mittel, das Berberin völlig rein zu erhalten, giebt uns seine Eigenschaft, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, im warmen Alkohol und Wasser aber leicht löslich zu seyn, in die Hand, wodurch es sehr leicht von dem anhängenden Extractivstoffe befreit werden kann. Löst man dasselbe in kochendem Wasser, so schlägt sich beim Erkalten das Berberin in Gestalt einer sehr voluminösen krystallinischen Masse nieder, während der Extractivstoff in der Auflösung bleibt. Behandelt man diesen Niederschlag noch ein paarmal mit kochendem Alkohol, und filtrirt die Auflösung noch warm, so erhält man nach dem Erkalten der etwas concentrirten Lösung das Berberin im Zustande völliger Reinheit, und man hat alsdann nichts mehr zu thun, als dasselbe auf einem Filtrum zu sammeln, mit etwas kaltem Weingeiste auszuwaschen und bei gelinder Wärme zu trocknen. Die Mutterlaugen können durch einiges Concentriren ebenfalls noch eine Menge reinen Berberins liefern, so, dass zuletzt beinahe nichts mehr in der Auflösung bleibt, als eine braune, an der Luft zerfliessende Masse.

Digitized by Google

Auf diese Weise erhielten die Verfasser von $4^1/_2$ Pfund. (à $18^1/_2$ ℥) frischer Wurzelrinde eine Unze und eine Drachme reinen Berberins, so dass also auf 100 Theile dieser Rinde 1,3 Theile Berberins kommen.

Physische und chemische Eigenschaften des Berberins.

Das Berberin in seinem reinsten Zustande erscheint als ein sehr lockeres, aus feinen, seidenartig glänzenden Nadeln bestehendes Pulver, von sehr lebhafter hellgelber Farbe. In sehr schöner Form erhält man es, wenn man eine conc. kochend heiss bereitete wässrige oder alkoholische Auflösung langsam erkalten lässt, wo es in strahlenförmig zusammengesetzten, seidenartig glänzenden, feinen Prismen anschiesst.

Es besitzt einen starken, reinen und lange anhaltenden bittern Geschmack, ist aber geruchlos.

Gegen Reagenzpapiere verhält es sich, ausgenommen dass das Lackmuspapier davon grün gefärbt wird, völlig indifferent.

In kaltem Wasser ist das Berberin nur sehr wenig löslich. Uebrigens ist aber dessen Farbe so intensiv, dass eine sehr kleine Menge davon eine bedeutende Quantität einer Flüssigkeit merklich gelb zu färben im Stande ist. Die Farbe der verdünnten Auflösung ist rein gelb, die der concentrirten gelbbraun. Nach zweien bei + 12° C. angestellten und nahe übereinstimmenden Versuchen über dessen Auflöslichkeit in Wasser fanden sie, dass 500 Theile desselben nur einen Theil Berberins aufgelöst enthalten.

Auch im Alkohol von 82 pCt. löst sich von demselben nur wenig auf. Das Mittel zweier, bei obiger Temperatur angestellter Versuche zeigte in einer alkoholischen Lösung das Verhältniss von 1 Berberin zu 250 Alkohol.

Um so leichter, und man könnte sagen in jedem Verhältnisse, löst es sich in kochendem Wasser und Alkohol, wo es sich nach dem Erkalten sogleich wieder bis auf einen kleinen Theil krystallinisch ausscheidet.

Lavendelöl und Terpenthinöl mit Berberin geschüttelt, färben sich nur schwach gelb; etwas mehr jedoch in der Wärme.

Auch die fetten Oele mit Berberin digerirt, lösen eine kleine Menge davon auf. Beim Erwärmen derselben verdunkelt sich die Farbe merklich.

In reinem Aether, sowohl in kaltem als kochendem, fand man dasselbe durchaus unlöslich. Ebenso unlöslich ist es in Schwefelkohlenstoff, im rect. Steinöle und Steinkohlen-Theeröl.

Die Einwirkung der Säuren auf das Berberin ist von dreierlei Art. Entweder wirken sie zerstörend darauf ein, so dass andere Producte entstehen, oder sie wirken vermöge grösserer Verwandtschaft zum Wasser, und scheiden das Berberin aus dessen Auflösung, oder sie lösen dasselbe gleich dem Wasser in geringer Menge auf. — Von der ersten Art ist die Einwirkung der conc. Schwefelsäure und Salpetersäure auf trocknes Berberin.

Aus seiner Auflösung wird das Berberin von conc. Schwefelsäure, Salpetersäure, Hydrochlorsäure, geschmolzener Phosphorsäure, überhaupt von denjenigen Säuren, die das Wasser begierig an sich ziehen, niedergeschlagen. Giesst man in eine verdünnte wässrige Auflösung desselben behutsam eine dieser Säuren, so dass zwei

Schichten gebildet werden, so scheidet sich oberhalb der Säureschichte das Berberin in dem Maasse krystallinisch aus, als erstere sich mit dem Wasser vermischt, und zuletzt ist die ganze Flüssigkeit von ausgeschiedenen Kryställchen gleichsam verdickt. Dabei färben sich die Schwefelsäure und Salpetersäure etwas roth, während die Salzsäure und Phosphorsäure auch trocknes Berberin unverändert lassen. Dass hierbei die Säuren keine andere Einwirkung haben, beweisen auch andere Körper, die grosse Verwandtschaft zum Wasser haben. Bringt man z. B. ein Stückchen geschmolzenes Chlorcalcium in die Berberinauflösung, so wird man die zerflossene Masse bald mit einer Wolke ausgeschiedenen Berberins umgeben finden.

Die Säuren endlich, die das Berberin gleich dem Wasser auflösen, sind die *Essigsäure* und die Auflösungen der *Wein-*, *Trauben-*, *Citronen-* und *Oxalsäure* etc. Sie alle lassen beim weitern Verdampfen das Berberin wieder unverändert fallen.

Die *Gerbesäure* hingegen macht eine Ausnahme, und geht mit dem Berberin wirklich eine in Wasser unlösliche Verbindung ein. Bringt man die Auflösungen beider Körper zusammen, so entsteht sogleich eine braungelbe Trübung, und nach kurzer Zeit ein flockiger Niederschlag von derselben Farbe.

Den Säuren entgegengesetzt wirken die *Alkalien* und mehrere Erden auf das Berberin, indem sie die Farbe desselben verdunkeln, und wirkliche Verbindungen damit eingehen, woraus auf Zusatz von Säuren die reine gelbe Farbe des Berberins wieder hervorgerufen wird.

Ammoniak auf Berberin gebracht färbt dasselbe, so wie dessen Auflösung sogleich braungelb, und löst es mit derselben Farbe, jedoch in nicht viel grösserer Menge

als das Wasser. Erwärmt man diese Lösung bis zum gänzlichen Verflüchtigen des freien Ammoniaks, und dampft man sie bei gelinder Wärme ab, so schiessen Kryställchen ganz von der Form des Berberins und demselben bittern Geschmacke, jedoch von brauner Farbe, an. Mit ätzendem Kali befeuchtet, entwickeln sie einen deutlichen Geruch nach Ammoniak, mit einer Säure aber übergossen, nehmen sie wiederum die gelbe Farbe des Berberins an.

Kalilauge färbt das Berberin röthlichbraun, ohne einen Geruch nach Ammoniak zu entwickeln. Kocht man Berberin mit einer Auflösung des ätzenden Kalis, so ballt sich der grösste Theil des erstern zusammen, begiebt sich auf die Oberfläche, schmilzt und bildet nach dem Erkalten und gehörigen Auswaschen mit Wasser eine lederbraune, spröde, harzähnliche Masse von bitterm Geschmacke. Dieselbe ist in Wasser nur sehr wenig, leichter aber in Weingeist auflöslich, und diese Auflösung verdunstet, giebt kleine, braunrothe Krystalle, wie die Auflösung des Berberins in Ammoniak.

Das Berberin giebt mit den Auflösungen der meisten *Metalloxyde* in Wasser unauflösliche oder nur schwer lösliche Niederschläge von verschiedener Farbe, wobei die Flüssigkeit gewöhnlich ganz entfärbt wird. Die meisten derselben haben ein krystallinisches Aussehen.

In der Wärme wird das Berberin leicht zersetzt. Bei einer etwas höhern Temperatur als die des kochenden Wassers, bekommt es einen Schiller ins Röthliche, nimmt aber nach dem Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an.

Auf einem Platinbleche der Weingeistflamme ausgesetzt, färbt es sich augenblicklich roth, dann braun, es schmilzt, bläht sich auf, verbreitet einen unangenehmen,

thierisch-brenzlichen Geruch, entzündet sich, und die noch übrigbleibende Kohle lässt sich nur sehr schwierig, aber ohne allen Rückstand verbrennen.

In eine Retorte gethan und im Oelbade erhitzt, entweicht bei + 100° C. Wasser, bei + 130° färbt es sich braun, bei + 160° — 200° schmilzt es, es destillirt eine gelblich gefärbte, brenzliche Flüssigkeit, bei 220° endlich bläht es sich auf und hinterlässt eine sehr voluminöse und stark metallisch glänzende Kohle. Das Destillat schmeckt scharf, besitzt einen sehr widerlichen, kopfeinnehmenden Geruch und reagirt alkalisch.

Unterwirft man das Berberin mit Kalk oder Kali der Destillation, so finden die nämlichen Erscheinungen statt, nur tritt die alkalische Reaction des Destillates stärker hervor.

Diesen Versuchen zufolge ist also das Berberin ein azothaltiger Körper.

Zusammensetzung des Berberins.

Zur Elementaranalyse des Berberins wählte man eigens gereinigtes, welches zuvor bei einer Temperatur von + 110° C. gut ausgetrocknet war.

Es gaben im Apparate Liebig's mit Kupferoxyd der Verbrennung unterworfen:

	Berberin.	Wasser.	Kohlensäure.
I.	0,200 Grm.	0,100 Grm.	0,443 Grm.
II.	0,200 „	0,097 „	0,444 „
III.	0,300 „	0,148 „	0,663 „
IV.	0,393 „	0,197 „	0,871 „

Dieses macht für 100 Theile Berberin:

	I.	II.	III.	IV.
Carbon	61,24	61,38	61,10	61,21.
Hydrogen . . .	5,55	5,59	5,48	5,56.

Ferner gaben durch Verbrennung mittelst Kupferoxyd im mit kohlens. Gase angefüllten Apparate:

I. 0,75 Grm. Berberin 26 C. C. feuchten Stickgases bei + 7° u. 27″ Barometerhöhe = 24 C. C. trocknen Gases bei 0° u. 28″.

II. 1,20 Grm. Berberin 41 C. C. feuchten Stickgases bei + 8° u. 26,8″ atm. Drucke = 38 C. C. trocknen Gases bei 0° u. 28″.

Demzufolge enthalten 100 Theile Berberin:

	I.	II.
Azot . .	4,05	4,01.

Im Mittel dieser Analyse bestehen also 100 Theile Berberin aus:

Carbon	61,23
Hydrogen. . .	5,49
Azot	4,03
Oxygen	29,25
	100,00.

Für diese Analyse stimmt am besten folgende atomistische Zusammensetzung:

				nach der Berechnung.
Carbon . . .	33	Atome	= 2522,42	= 61,16
Hydrogen .	36	„	= 224,64	= 5,44
Azot	2	„	= 177,04	= 4,29
Oxygen . . .	12	„	= 1200,00	= 29,11
			4124,10	100,00.

Zur Bestimmung des eigentlichen Mischungsgewichtes und des Sättigungscapacität des Berberins wählten die Verf. die Verbindung desselben mit Silberoxyd. Die-

selbe wurde erhalten durchs Zusammenmischen einer warm bereiteten, wässrigen Auflösung des Berberins mit einer Auflösung des salpeters. Silberoxydes, Auswaschen des gelben Niederschlags auf einem Filter und Trocknen desselben bei einer Temperatur von 110°. Anhangsweise sey hier bemerkt, dass diese Verbindung sich am Lichte sehr bald bräunt, wesshalb man obige Operationen immer bei Ausschluss von Licht vorzunehmen hat, und dass sie im Wasser, besonders im warmen, nicht ganz unlöslich ist, woraus sie nach dem Erkalten desselben wieder als ein feinkrystallinischer Niederschlag erhalten werden kann. Es hinterliessen durchs Verbrennen:

I.	0,4	Silberberberat	0,097	metall. Silber.
II.	0,3	.	0,072	. .
III.	0,5	.	0,124	. .

Nach diesem besteht diese Verbindung in 100 Theilen aus:

	I.	II.	III.	Mittel.
Silberoxyd	25,99	25,77	26,20	25,98
Berberin .	74,01	74,23	73,80	74,02
	100,00	100,00	100,00	100,00

oder nach atomistischer Zusammensetzung aus:

			berechnet.
Silberoxyd	1 At.	= 1451,607	25,97
Berberin .	1 .	= 4135,894	74,03
		5587,401	100,00.

Da nun 25,97 Silberoxyd 74,03 Berberin zur Sättigung erfordern, so kommen auf 100 Theile

Berberins 35,08 Silberoxyd, enthaltend 2,416 Sauerstoff, und mithin ist die Sättigungscapacität des Berberins = 2,416.

Die Sauerstoffmenge des Silberoxydes verhält sich zu der des Berberins sehr nahe wie 1 : 12, demnach enthalten 1 At. Berberin 12 At. Oxygen, und die Formel des freien, so wie des an Basen gebundenen Berberins ist:

$$C_{33}\ H_{36}\ N_2\ O_{12},$$

und dessen Atomenzahl nach der theoretischen Zusammensetzung = 4124, was von der durch die Analyse der Silberverbindung gefundenen wenig abweicht.

So viel von den physischen und chemischen Eigenschaften des Berberins, welche, wie es scheint, in der Anzahl, und mit der Umsicht angestellt sind, die nöthig ist, um einem neuen Körper eine feste Stelle im Systeme der Chemie einzuräumen.

Aus den meisten Versuchen, die so eben beschrieben wurden, besonders aber aus seinem Verhalten gegen die Alkalien und Metalloxyde, mit welchen es wirkliche constante Verbindungen einzugehen scheint, darf man den sichern Schluss ziehen, dass dasselbe nicht, wie man früher glaubte, zu den gefärbten Halbbasen oder indifferenten Körpern, sondern in die Reihe der Untersäuren, der Farbestoffe gehöre. Hinsichtlich seiner Form, seiner Farbe, seines Geschmackes und seiner Reaction auf Alkalien scheint es am meisten Aehnlichkeit mit dem Rhabarbarin zu haben. Hinsichtlich seiner Constitution aber, abgesehen davon, dass 2 Atome Stickstoff darinnen

Digitized by Google

gefunden wurden, möchte es eher einen Platz neben dem Indigo, dem Carmin, dem Lackmus, überhaupt neben den azothaltigen Farbestoffen behaupten.

(Buchn. Rep 52. 1.)

Das Cedriret.

Reichenbach hat aus den Producten der trocknen Destillation noch einen Körper dargestellt, dem er den Namen Cedriret beigelegt hat. Er ist nicht als solcher fertig in den Empyreumaten enthalten, sondern er entsteht aus einem andern Stoffe während der Behandlung. Kleine Proben von diesem Stoffe zeigte Hr. Reichenbach bei der Versammlung der Naturforscher in Prag vor. Das Cedriret wird nur in kleinen Mengen erhalten, und seine Darstellung erfordert diejenige Uebung in der Behandlung und Erkennung der Brenzstoffe, worin der Entdecker seine Meisterschaft so vielfach bewährt hat.

Das rectificirte Brandöl, welches durch Umdestillirung des Theers von Buchenholz erhalten wird, wird mit kohlensaurem Kali von Essigsäure befreit und hierauf mit einer Lauge von kaustischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden vom ungelösten entfernt, und mit Essigsäure gesättigt. Es scheidet sich hierbei ein Theil Oel aus, ein anderer wird durch Destillation des essigsauren Kalis erhalten. Wenn ungefähr $\frac{1}{3}$ übergegangen ist, so prüfet man, ob das nun übergehende

mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einen rothen Niederschlag hervorbringt. Sobald diess geschicht, sammelt man das folgende getrennt auf Alle leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen bringen diese rothe Färbung im Destillat hervor, wie z. B. chromsaures Kali mit Weinsäure versetzt. Bei Zusatz dieser Stoffe entsteht nach 5 Minuten ein rother aus Nadeln bestehender Niederschlag, der die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam daraus absetzt und alsdann die Flüssigkeit farblos hinterlässt. Auch der Sauerstoff der Luft bringt diese Veränderung hervor. Dieser Stoff ist nun das *Cedriret*, welcher Name aus *Cedrium*, Theerwasser, und *rete*, Netz, zusammengesetzt ist, weil die Krystalle auf dem Filtrum sich wie ein Netz gruppiren. Das Cedriret hat folgende Eigenschaften. Es krystallisirt in feinen rothen Nadeln, lässt sich anzünden, und verbrennt mit lodernder Flamme ohne Rückstand. Es schmilzt nicht, zersetzt sich schon bei gelinder Hitze und wird in höherer verkohlt. Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure ist, löst es mit indigblauer Farbe auf. Beim Erwärmen des Gemisches findet Bräunung und Zersetzung statt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, allen Aethern, Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, Eupion, Pikamar, Steinöl, Mandelöl und vielen andern Flüssigkeiten. Kreosot löst es mit Purpurfarbe auf, und es wird durch Alkohol wieder daraus krystallinisch gefällt. Diese Lösung in Kreosot wird sowohl durch Sonnenlicht als Erhitzung zersetzt, und das Cedriret zersetzt und gelb gefärbt. Reichenbach glaubt, dass dieses Verhalten zu Kreosot den Schlüssel geben werde zu den vielen am Theer und dessen Educten beobachteten Farbeveränderungen.

(Berzelius Jahresbericht, 15, 408.)

D i g i t a l i n.

Trommsdorff hat sich mit der Darstellung eines eigenthümlichen Pflanzenstoffes resp. Alkaloid aus dem Fingerhutkraute beschäftigt. Er erhielt es durch mehrere Methoden, die wir übergehen, weil sie zu keinem bestimmten Resultate führten, einen widrig bittern, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Stoff, der beim Verdunsten keine Spur von Krystallisation zeigte. Er hält dafür, dass dieser Stoff sich an der Luft verändere, und eigentlich kein Alkaloid, sondern ein saurer Extractivstoff sey.

(Arch. d. Ph. X, 113.)

P y r a r i n

wird von **Zanon** ein Pflanzenstoff genannt, den er bei der Untersuchung der Rinde von Pyrus Aria Willd. (Crataegus Aria Linn.) gefunden zu haben glaubt. Das Verfahren zur Darstellung desselben ist ungefähr dasselbe wie bei den Alkaloiden, jedoch sind die mitgetheilten Resultate bei weitem noch nicht genügend, den Beweis für eine eigenthümliche Pflanzensubstanz, am wenigsten für ein Alkaloid zu geben, welches auch nicht mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Erfolg in dieser Pflanzengattung gesucht wird. Es möchte nicht unzweckmässig seyn, die Aufmerksamkeit erfahrener Chemiker auf diese Rinde zu lenken, auch wenn kein Alkaloid darin enthalten wäre.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXIV. Bandes drittes Heft.

Melampyrin

Hünefeld hat aus dem Melampyrum nemorosum einen eigenthümlichen indifferenten Pflanzenstoff ausgeschieden, dem er den obigen Namen ertheilte. Das Kraut der Pflanze wird erst an der Luft, dann in einem geräumigen Kessel im Wasserbade getrocknet. Diese Operation soll viele nähere Pflanzenbestandtheile zur leichteren Sonderung vorbereiten, indem es ihre chemische Verbindung locker machte.

Die getrocknete Pflanze wird zerkleinert, mit Wasser schwach ausgekocht, das Decoct bis zur Mellago eingedampft, und dieses längere Zeit in der Kälte hingestellt. Es scheidet sich dabei eine bedeutende Menge Melampyrin aus, obgleich das meiste noch in der Mellago zurückbleibt. Das ausgeschiedene erscheint zwar gelb, wird aber durch blosses Abspülen mit Wasser schon weiss. Aus dem flüssigen Extracte wird die grössere Menge dieser Substanz in der folgenden Art dargestellt. Man fällt erst durch Bleizucker, dann durch Bleiessig. Die von den Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit reinem Bleiweisse gekocht, etwas eingedampft, wieder verdünnt, und das Blei durch Schwefelwasserstoffgas vollkommen daraus gefällt. Die von diesem Gase durch Stehen an der Luft befreite Flüssigkeit wird filtrirt, eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt, wobei eine

ziemlich bedeutende Menge Melampyrin in Krystallen anschiesst.

Das Melampyrin ist farbe-, geruch- und geschmacklos, leicht krystallisirbar in wasserhellen, luftbeständigen Säulen. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in wasserhaltigem Weingeist, und gar nicht in Aether. Es ist vollkommen neutral und wird nicht von Bleisalzen und vielen andern Metallsalzen gefällt. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt es unter Flamme etwa wie Amylon und enthält keinen Stickstoff. Die Elementaranalyse ist nachzuliefern versprochen.

(Journ. f. pr. Chem. VII, 233 u. IX, 47.)

Das Phillyrin, eine Pflanzensubstanz aus der Steinlinde (Phillyrea latifolia).

Das Phillyrin ist eigenthümliche Pflanzensubstanz, welche von Prof. Campona als Febrifugum in Vorschlag gebracht wurde. Es wird aus der Rinde der Steinlinde (Phillyrea latifolia), welche im südöstlichen Europa, z. B. Istrien, Dalmatien, zu Hause ist, dargestellt.

Das beste Verfahren, um diesen Stoff in grösstmöglichster Menge darzustellen, wird folgendermassen beschrieben.

20 Pfd. der trocknen und gröblich gepulverten Rinde werden ohngefähr zwei Stunden lang in 120 Pfd. Was-

ser gekocht, das Decoct geseiht, abermals 60 Pfd. Wasser auf die Rinde geschüttet und $^1/_2$ Stunde lang gekocht und hierauf stark ausgepresst; die vereinigten Decocte werden wiederholt gekocht, um sie auf etwa 80 Pfund Flüssigkeit zu reduciren. Man klärt diese, wenn man will, mit Eiweiss, und wenn sie etwas abgekühlt ist, bringt man so viel zu einer Milch angerührten Kalk hinzu, als hinreicht, um die Säure in etwas zu übersättigen, so dass die Flüssigkeit Curcumä etwas röthet. Man bringe die Mischung in einen irdenen mit Leinwand bedeckten Hafen, und lasse sie 20 Tage hindurch oder einen Monat lang ruhen, nach welcher Zeit man decanthirt und durch Baumwollenzeug filtrirt, den Rückstand auf demselben Tuche in einen Haufen sammelt, und mit sanftem Drucke und mit vieler Vorsicht, dass das Tuch nicht platze, auspresst. Hierauf nimmt man den Presskuchen heraus, welcher eine Art Kalklack von grünlich-schwarzer, den Olivenkuchen ähnlicher, Farbe bildet. Dieser Lack wird scharf getrocknet, gepulvert und durch ein Haarsieb geschlagen. Das Pulver wird mit 3 Pfund Alkohol von 35° in einem kleinen kupferverzinnten Destillir-Apparat einige Zeit digerirt, dann 10 Minuten lang gekocht, worauf man erkalten lässt, die klare Flüssigkeit decanthirt, auf den Rückstand weitere $1^1/_2$ bis 2 Pfd. Alkohol bringt, un wieder eine Viertelstunde kochen lässt. Wenn diese zweite Tinctur dann auch wieder erkaltet ist, so bringe man den Inhalt der Blase auf ein Stückchen Leinwand und giesse auf den Rückstand im Seihetuch etwas erwärmten Alkohol von 35°. Wenn nun alles durchgeseiht und ausgepresst, werden die Tincturen in derselben Blase mit $1^1/_2$ Unze Thierkohle zusammengebracht, und nach 24 Stunden warmer Digestion

wird die entfärbte Flüssigkeit durch Papier filtrirt, dann 2 Drittheile des Alkohols davon abdestillirt, hierauf 6 Pfund oder etwas mehr Wasser darauf gegossen und die Destillation so lange fortgesetzt, bis aller Alkohol übergegangen ist.

Man lässt dann den Apparat langsam erkalten, damit sich das Phillyrin zu schönern Schüppchen vereinigen könne, leere dann den ganzen Inhalt auf ein Stückchen feines Baumwollenzeug aus, und lasse gut abtropfen. Das Phillyrin sammelt sich in eine silberglänzende Masse, welche getrocknet sich in einem ganzen Stücke von dem Tuche abtrennt, indem es die Eindrücke und die Gestalt der Falten behält, wie der Gyps und das Wachs, die in Formen gegossen werden. Auf diese Weise erhielt der Verfasser aus 20 Pfd. trockner Rinde $7^1/_2$ Unzen und einige Grane schönen Phillyrins in Silberschüppchen. Sollte es bei der ersten Krystallisation etwas gelb oder dunkel gefärbt ausfallen, so braucht es nur in kochendem Wasser aufgelöst zu werden, worauf man es dann nach dem Erkalten auf dem Colatorium sehr schön und glänzend erhält. Da sowohl die wässrigen als die geistigen Lösungen des Phillyrins sehr bitter schmecken, und das Decoct der Rinde und der Blätter in dem Maasse an Bitterkeit abnimmt, als das Phillyrin sich davon abscheidet, ist zu schliessen, dass diess das bittere Princip dieser Pflanze sey; daher ist anzunehmen, dass so lange die Mutterlauge noch einen bittern Geschmack besitzt, nicht alles Phillyrin daraus gefällt sey, wesshalb der Verfasser dieselbe aufbewahrt, um die damit vorgehenden Veränderungen wahrzunehmen, und Versuche anzustellen, um den ganzen Gehalt daraus zu gewinnen.

Die Eigenschaften des Phillyrins sind folgende: Wenn es rein und in kochendem Wasser gelöst wird, so kry-

stallisirt es bei langsamem Erkalten in sehr hübschen, silberglänzenden Schuppen; in einer Unze Wassers lösen sich mehr als 12 Grane desselben auf, obwohl diese Quantität nicht überschritten werden darf, wenn schöne Krystalle beabsichtiget werden. Das Wasser verliert beim Erkalten beinahe seinen ganzen Gehalt.

Sein bestes Lösungsmittel ist rectif. Alkohol, welcher es auch kalt, aber leichter in der Wärme aufnimmt. Die Lösung schmeckt sehr bitter, und beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Phillyrins, Gruppen kleiner Schüppchen bildend. Der Aether löst es in geringerm Maasse auf, und in ätherischen und in fetten Oelen schien es dem Verfasser vollkommen unlöslich zu seyn. Sein Geschmack im trocknen Zustande ist Anfangs unbedeutend, aber wenn es sich eine Zeit lang auf der Zunge befindet, wird es bitter und etwas zusammenziehend.

(Buchn. Rep. 58, 323.)

Santonin.

Meneghieri giebt zur Darstellung dieses Stoffes zwei Methoden an. Die erste besteht darin, dass man den Wurmsaamen mit $^1/_{32}$ kohlensaurem Kali mehrmals auskocht, die Decocte vereinigt, zur Syrupconsistenz abdampft, mit Essigsäure versetzt, eindampft und dann den Rückstand mit Alkohol extrahirt. Der Alkohol wird abdestillirt und die eingeengte Masse zur Krystallisation hingestellt. Das Santonin soll hieraus krystallisiren. Wo

Digitized by Google

aber kommt denn das essigsaure Kali hin, und hat man hier nicht dieses Salz für Santonin gehalten?

Die zweite Methode zieht mit Kalk aus. Wir übergehen das Uebrige, weil auch hier die Gegenwart von essigsaurem Kali ganz übersehen ist. Beide Methoden sind ganz im Genre der Gazetta eclettica.

Gewinnung ätherischer Oele.

Steer bemerkte, dass sich von dem durch Destillation erhaltenen Camillenöle das meiste an den Wänden des gläsernen Recipienten festsetze und dadurch verloren gehe. Der aufs ungewisse angestellte Versuch, das Destillat in einem metallenen Gefässe aufzusammeln, war vom besten Erfolge begleitet und lieferte eine sehr bedeutende Ausbeute an ätherischem Oel. Die inwendig gut polirte Vorlage aus reinem Zinne hat wohl die Form der gewöhnlichen Florentinerflasche; das Wasser läuft gleich von Anfang vollkommen klar aus und das Oel schied sich mit Leichtigkeit ab. Darauf wurde es auch durch einen metallnen Trichter vom Wasser abgesondert. Diese zinnerne Florentinerflasche soll überhaupt ein zweckmässiges Utensil bei Gewinnung aller Arten von ätherischen Oelen seyn, und empfiehlt sich auch durch ihre Unzerbrechlichkeit.

(Buchn. Rep. 61, 88.)

Digitized by Google

Aetherisches Oel der Linden- und Hollunderblüthen.

Nach mehreren Angaben von Pharmaceuten war es nicht möglich, aus Linden- und Hollunderblüthen selbst durch wiederholte Cohobation ein aetherisches Oel zu erhalten. Der Grund, warum man bei der Destillation so wenig oder gar kein Oel erhält, liegt, nach Winkler, in der bedeutenden Löslichkeit desselben in Wasser, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man concentrirtes Lindenblüthenwasser mit Chlornatrium sättigt, und die Lösung mit der erforderlichen Menge reinen Aethers auszieht. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Oel und lässt sich durch Destillation über Chlorcalcium leicht von jeder Spur Wasser befreien. Auf diese Weise erhielt der Verf. aus 25 Pfd. frischen Blüthen 80 Gran Oel, und ebenfalls aus Hollunderblüthen eine namhafte Quantität aetherisches Oel.

Das Oel der Lindenblüthen besitzt den Geruch der frischen Blumen im hohen Grade, ist farblos, sehr dünnflüssig, ziemlich flüchtig, und lässt sich desshalb leicht überdestilliren. Es oxydirt sich weniger leicht, als viele andere ätherischen Oele, lösst Jod ohne Erwärmung zu einer dunkel-braunrothen Flüssigkeit, und löst sich in jedem Verhältnisse in Weingeist und ebenso in Aether.

Das Oel der frischen Hollunderblüthen characterisirt sich durch einen äusserst durchdringenden, dem der Blumen entsprechenden Geruch, so dass die geringste Menge davon ein ganzes Zimmer erfüllt, und gesteht schon beim

Gefrierpuncte des Wassers zu einer krystallinischen, dem Rosenöl ähnlichen Masse. Durch Destillation über Chlorcalcium wird es ebenfalls wasserfrei erhalten, destillirt aber erst bei höherer Temperatur über, und kann, bei abgehaltener Luft, wie das Bittermandelöl, einer sehr hohen Temperatur, ohne eine Zersetzung zu erleiden, ausgesetzt werden. Der Wirkung der Luft ausgesetzt färbt sich das Oel schnell gelb, dann rothbraun, und stellt zuletzt eine dickliche Flüssigkeit dar, deren Geruch dem der veralteten Hollunderblüthe täuschend ähnlich ist.

(Pharm. Centr.-Bl. 1837, Nr. 49.)

Das aetherische Oel der Getraide.

Mulder hat auf Veranlassung der Arbeit von **Liebig** und **Pelouze** (Ann. XIX, S. 241) über die Natur des ätherischen Oeles der Weine eine ähnliche Untersuchung auf das Oel der Getraide gerichtet und dabei gefunden, dass dasselbe eine ganz ähnliche Zusammensetzung ist.

Bei der Destillation des Getraidebranntweines setzt sich im ersten Apparate eine dunkelbraune, schmierige, fette übelriechende Substanz ab, die nach abermaliger Destillation vom Kupfergehalt grün gefärbt wurde. Destillirt man diese fettige Substanz mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron, so bekommt man auf

dem Wasser in der Vorlage eine geringe Menge eines Oeles, welches durch eine abermalige Destillation mit kohlensaurem Natron gereinigt wird.

Dieses Oel ist hell grüngelb, von durchdringendem Geruche. Von kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert, durch ätzende Alkalien kann man Oenanthsäure ausscheiden. Eine Reihe von Elementaranalysen ergaben für dieses Oel die empirische Formel $C_{60}\ H_{106}\ O_7$.

Das Oel soll aus zwei verschiedenen Oelen bestehen, von denen eins durch Kali ausgeschieden werden kann; dieses Oel riecht scharf, etwas nach Phellandrium. Durch mehrmalige Destillation gereinigt wurde es der Analyse unterworfen und gab dabei die empirische Formel $C_{42}\ H_{70}\ O_4$. Zieht man diese Formel von der oben aufgeführten ab, so bleibt $C_{18}\ H_{36}\ O_3$ übrig, welches die Formel des Oenanthsäureaethers ist. Dieser Aether wurde freilich hierbei zersetzt, und aus dem Kali konnte Oenanthsäure ausgeschieden werden. Sie gab bei der Elementaranalyse dieselbe Zusammensetzung wie diese. Das rohe oder gereinigte Oel löst sich vollkommen in Kaliflüssigkeit; bei der Destillation dieser Lösung mit Wasser geht Weingeist über. Durch sehr starkes Kali wird das Oel jedoch verharzt und in eine braune feste Substanz verwandelt. Das rohe Oel kocht erst bei 281° C., wird aber schon bei 150° C. gebräunt; durch wiederholte Destillation wird es dem Oenanthaether näher gebracht.

Das Fuselöl von Kornbranntwein besteht demnach aus Oenanthaether und einem eigenthümlichen Oele, welches Oleum siticum (von σῖτος, Getraide) oder *Kornöl* genannt werden kann.

In dem Rückstande der Destillation mit kohlensaurem Natron ist nun die Oenanthsäure enthalten. Das

Gemenge mit Wasser ausgekocht, filtrirt und mit Schwefelsäure versetzt, giebt auf der Oberfläche eine Lage Fett. Aus Alkohol herauskrystallisirt zeigt er sich in 3 Gestalten: Bei schneller Verdunstung butterartig, als einfaches Hydrat; bei langsamer Verdunstung in zwei Schichten, von denen die obere ein Oel ist, die untere dagegen aus Krystallen besteht; erstere ist das Bihydrat der Säure, und letztere sind die wasserleeren Säuren selbst.

Die Atomgewichtbestimmung der Säure aus dem Silbersalze gab unbedeutend abweichende Resultate von jener oben citirten. Neutrale Salze mit dieser Säure konnte der Verfasser nicht darstellen.

Das Bihydrat der Säure, ein fettiges Oel, wird mit der grössten Leichtigkeit zersetzt, indem es seine Wasser abgiebt. Sowohl durch die gelindeste Erwärmung als durch Berührung mit wasserziehenden Körpern, wie Chlorcalcium, wird das Oel ganz in wasserleere Säure verwandelt.

Der Verfasser suchte auch die relativen Quantitäten dieser Stoffe im Malzbranntwein und in französischem Branntwein zu bestimmen.

Diese Stoffe wurden mit Aetznatron abdestillirt, und das zurückbleibende Salz mit Schwefelsäure übersättigt und die ausgeschiedene Oenanthsäure gesammelt und bestimmt. Man berechnete aus der Säure die Menge des Aethers. Auf eine Million Theile waren im Malzbranntwein ungefähr 30 Th. Oenanthsäure, 9 Th. Oenanthaether und 5 Theile Kornöl. Im Franzbranntwein noch weniger.

Der Verfasser stellt es als eine Muthmassung auf, dass bei allen geistigen Gährungen Oenanthäther gebildet werde, und zwar mit oder ohne Beigesellung eines anderen aetherischen Oeles.

(Pogg. Ann. 41, 383.)

Cacaobutter.

Zur Reindarstellung dieses Fettes mittelst Aethers, welcher bei dem jetzigen niedrigen Preise dazu leicht verwendet werden kann, wenn man die gehörige Vorsicht in der Ausführung dieser Operation beobachtet, giebt Anthon das folgende Verfahren an.

Ein Theil von den Schalen befreiter, grob pulverisirter Cacaobohnen wird in einer Flasche mit $^1/_2$—2 Theilen Aether übergossen, und unter öfterem Umschütteln einige Tage bei Seite gestellt. Man giesst dann den aetherischen Auszug soviel als möglich ab, übergiesst den Rückstand neuerdings mit Aether und verfährt auf dieselbe Weise wie das erstemal, und mischt dann die beiden Auszüge.

Alsdann destillirt man bei gelindem Feuer allen Aether ab, giesst die in der Retorte befindliche Cacaobutter aus, wäscht sie mit siedendem Wasser, und giesst sie zum Erkalten in Formen aus.

Da in dem Cacaorückstand noch ein Theil des Aethers enthalten ist, welcher durch Auspressen nicht zweck-

mässig gewonnen werden kann, so kann man sich hierzu des folgenden Mittels bedienen. In den Hals der Flasche bringt man einen Kork, in welchem eine zweimal rechtwinkelig gebogene Glasröhre luftdicht befestigt ist, setzt die Flasche ins Wasser, welches man allmählig, um das Zerspringen zu vermeiden, erhitzt, und senkt das freie Ende der Glasröhre in ein in kaltem Wasser stehendes grosses Medicinglas, welches als Vorlage dient. Das Wasser, in welchem die mit den Cacaorückständen angefüllte Flasche steht, wird so lange heiss erhalten, als noch Aether in das Medicinglas übergeht.

Auf diese Weise erhält man gewöhnlich die Hälfte des Gewichts vom Cacao an Cacaobutter, und bei einiger Aufmerksamkeit im Arbeiten verliert man kaum 10—12 pCt. an dem Aether.

(Buchn. Rep. 59, 344.)

Bereitung von zusammengesetzten Tincturen.

Mouchon fand, dass die Deplacirungsmethode bei zusammengesetzten Tincturen nicht anwendbar sey, indem aus den Substanzen ein dickes Magma entstehe, welches von dem Alkohole nicht durchdrungen werde. Er empfiehlt eine andere Methode, welche er Extraction par dilution nennt. Sie besteht wesentlich darin, dass man die gesammten Mengen des Alkohols (resp. Wein) fractionnirt und jedesmal abgiesst, ehe man die fernere

Digitized by Google

Portion zusetzt. Zugleich wendet er den Rest des Weingeistes zur Deplacirung der aufgesaugten Auflösung an, wenn die harzigen Substanzen schon entfernt sind; den von den Species verdünnten Weingeist selbst verdrängt er durch Wasser.

(Journ. d. Pharm. du Midi, Avril 1837, p. 123.)

Theorie der Amide.

Löwig hat die Ansicht entwickelt, dass man die Amide, in denen bekanntlich der hypothetische Stoff, Amidogen $N_2 H_4$ angenommen wird, auch als Cyanverbindungen betrachten könne. Er stützt diese Ansicht auf die Betrachtung, dass die Ameisensäure ($C_2 H_2 O_3$) als eine Wasserstoffverbindung der Kleesäure ($C_2 O_3$) betrachtet werden könne, da das Kleesäurehydrat nach Gay-Lussac's Entdeckung durch Erhitzung theilweise in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt.[1])

Ameisensaures Ammoniak giebt bei der Destillation Blausäure und Wasser, nämlich:

$$\begin{array}{l} H_2\ C_2\ O_3 = \text{Ameisensäure} \\ H_2\ H_6 = \text{Ammoniak} \\ \hline H_2\ N_2\ C_2 = \text{Blausäure} \\ H_6\ O_3 = \text{Wasser} \end{array}$$

---

[1]) Diese Annalen I, 20

Reibt man Kleesäurehydrat mit cyansaurem Kali zusammen, so entsteht unlösliche Cyanursäure, d. h. die Cyansäure nimmt im Augenblicke des Freiwerdens Wasser auf, und bildet damit einen in Wasser unlöslichen Körper. Wie man die Cyanursäure als ein Hydrat betrachtet, ebenso kann das Oxamid als ein Hydrat des Cyans angesehen werden. Aus kleesaurem Ammoniak entsteht unter den bekannten Verhältnissen Oxamid und Wasser; nämlich:

$$C_2\ O_3 = \text{Kleesäure}$$
$$N_2\ H_6 = \text{Ammoniak}$$

$$N_2\ C_2\ H_4\ O_2 = \text{Oxamid}$$
$$H_2\ O_2 = \text{Wasser}$$

und man betrachtet hier das Oxamid als $N_2\ C_2 + 2H_2\ O$, nämlich als Cyan und Wasser; das dritte Atom Wasser wird jedoch ausgeschieden.

Erwärmt man Oxamid gelinde mit Kalium, so entsteht unter lebhafter Feuerentwicklung Cyankalium. Diess würde wohl auch geschehen, wenn das Cyan noch nicht als solches im Oxamid existirte, allein wahrscheinlich minder heftig. So wie nun Blausäure und Wasser unter Umständen wieder ameisensaures Ammoniak bilden, eben so geht auch Oxamid wieder in kleesaures Ammoniak zurück.

Das Chlorbenzoyl ist Benzoesäure, in der 1 Atom Sauerstoff durch 2 At. Chlor vertreten ist, wie man diess auch allgemein annimmt, da Cl_2, H_2 und O chemische Aequivalente sind. Das Chlorbenzoyl ($C_2\ O_2\ Cl_2 + C_{12}\ H_{10}$) verwandelt sich durch Ammoniakgas in der Hitze in Benzamid und Salmiak. Das Benzamid kann aber nach dem Verfasser angesehen werden als bestehend aus Oxamid

und Benzid (C_{12} H_{10}), indem er ebenfalls die Benzoesäure betrachtet als bestehend aus Kleesäure und Benzid.

Das Benzamid ist bekanntlich N_2 C_{14} H_{14} O_2 und kann nach dieser Ansicht in Oxamid und Benzid

$$(N_2\ C_2 + 2H_2\ O) + (C_{12}\ H_{10})$$

zerfällt und daraus bestehend gedacht werden.

Es lassen sich nach derselben Ansicht auch das Benzimid und Succinimid erklären. Es ist nicht das erstemal, dass zwei Ansichten alle Erscheinungen einer bestimmten Sphäre erklären, ohne dass man eine dieser Ansichten auf Widersprüche zurückführen könne.

Auffallend ist es und gewiss in einem tiefern Zusammenhang begründet, dass die Säuren, welche Amide geben, 3 At. Sauerstoff enthalten. Da nun das Amid aus dem Ammoniaksalze durch Abzug von 1 At. Wasser entsteht, so enthalten alle Amide mit Säuren 2 Atome Sauerstoff.

Was ist aber nun das Kaliumamid und das Quecksilberamid, worin sich weder Kohlenstoff noch Sauerstoff befindet?

(Pogg. Ann. 40, 407.)

Stärkemehl, Prüfung auf Kleber.

Böttger hat ein sehr einfaches Verfahren zur Prüfung der Stärke auf Klebergehalt angegeben. Ueberschüttet man nämlich ungefähr 12 Gran der zu prüfenden Stärke mit 12 Loth destillirten Wassers, erhitzt

letzteres bis zum Sieden und rührt dann mittelst eines Glasstabes das kleisterartige Fluidum tüchtig durcheinander, so wird man finden, dass dasjenige Stärkemehl, welches vollkommen kleberfrei ist, nicht den mindesten Schaum auf der Oberfläche zum Vorschein kommen lassen wird, und sollten bei sehr starkem Umrühren dennoch sich Schaumbläschen zeigen, so werden solche doch sicherlich jedesmal fast augenblicklich wieder verschwinden, wenn man zu rühren aufhört. Hat man aber Stärkemehl vor sich, dem nur eine Spur Kleber anhängt, so entsteht beim Umrühren der siedend heissen Flüssigkeit augenblicklich nur ein starker Schaum, der nicht wieder verschwindet und durch fortgesetztes Umrühren so angehäuft werden kann, dass er wie dichter Seifenschaum erscheint. Dieses so überaus einfache Mittel, welches gar nichts zu wünschen übrig lässt, dürfte besonders den Technikern zu empfehlen seyn.

(Journ. f. pract. Chem. X, 110.)

Untersuchung mehrerer animalischer Stoffe, wie Fibrin, Eiweiss, Gallerte u. dgl.; von *G. J. Mulder.*

Der Verfasser hatte den Zweck, seine frühern Untersuchungen über die Seide, von denen wir im vorigjährigen Jahresberichte (Bd. XX, S. 202) eine gedrängte Uebersicht gegeben haben, zu vervollständigen, und ist

dadurch noch auf einige verwandte Gegenstände geführt worden, deren Untersuchung unsere bisherigen Kenntnisse derselben erweitert.

Alle zur Analyse dargestellten Stoffe waren von weisser oder fast weisser Farbe, und ihre Reinheit wird verbürgt. Die Analyse selbst war oft mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, indem einige Stoffe sich gar nicht fein mit dem Kupferoxyd mischen liessen, wie der Faserstoff der Seide, oder weil sie alsdann so schnell Wasser anzogen, dass die Wasserstoffbestimmung jedesfalls unrichtig wurde.

Die Bestimmung des Stickstoffs geschah in einem eigens construirten Apparate, welcher vor dem Experimente immer mit Stickstoff angefüllt wurde. Hierdurch konnte sich weder salpetrige Säure bilden, noch das Kupfer Sauerstoff aufnehmen. Auf diese Weise kann eine solche Untersuchung, wie der Verfasser versichert, mit grösserer Genauigkeit als mit irgend einem andern Apparate bewerkstelligt werden, wie die Vergleichung der wiederholten Versuche beweisst. Für jeden, der einigermassen an chemische Manipulationen gewöhnt ist, soll die Stickstoffbestimmung in dieser Art eine leichte Arbeit seyn. Sämmtliche Stoffe wurden bei 125° bis 130° C. getrocknet. Die Sättigungscapacität liess sich beim Mangel aller bestimmten Verbindungen nicht mit Zuverlässigkeit ermitteln.

Zunächst wurde *Fibrin* aus *arteriellem* Ochsenblute vorgenommen. Das durch Schlagen des Blutes ausgeschiedene Fibrin wurde mit Wasser vollkommen farblos gewaschen, darauf mit Alkohol wiederholt ausgezogen und auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt.

Es ist nicht überflüssig, auf den freien Schwefel aufmerksam zu machen, welcher im Fibrin vorkommt, und bei der Analyse als schweflige Säure ausgetrieben wird; ferner auf die schwefelsauren Salze der Asche, welche ebenfalls durch den Kohlenstoff des Fibrins zersetzt werden können, wobei schwefligsaures Gas durch das Kali aufgenommen und als Kohlensäure in Rechnung gestellt wird. Durch einen vorläufigen Versuch, worin der Schwefel mit Salpetersäure oxydirt wurde, bestimmte der Verfasser diesen Fehler, und brachte ihn bei der Analyse in Anschlag. Demnach bestand das Fibrin in 100 Theilen aus:

Stickstoff . . .	15,462
Kohlenstoff . .	53,019
Wasserstoff .	6,828
Sauerstoff . . .	24,691.

Es bleibt indessen noch immer die Frage, ob jene Schwefelsäure wohl als schweflige Säure in das Kali aufgenommen, und ob dieselbe nicht in der Verbrennungsröhre zurückgehalten wird, ob all der freie Schwefel unter diesen Umständen wohl schwefligsaures Gas geben kann, welches als solches in das Kali getrieben wird. In dem zu der Analyse gebrauchten sehr reinen und schwefelsäurefreien Kali wurde jedoch Schwefelsäure entdeckt, nachdem dasselbe einige Tage gestanden hatte, und die wenige schweflige Säure sich in Schwefelsäure hatte umändern können.

Um die Sättigungscapacität zu bestimmen, wurde vorerst bei 15° C. über trocknes Fibrin trockne Salzsäure getrieben, und danach so lange atmosphärische Luft, bis keine weissen Dämpfe mehr gebildet wurden.

I. 1,112 gewannen hierdurch an Gewicht 0,080, woraus das Atomgewicht des Fibrins wird = 6526.

Die Zusammensetzung dieser Salzsäureverbindung ist die folgende:

			Hydrogen.	
Salzsäure	0,080	6,711	0,1839	1
Fibrin. .	1,112	93,289	6,2130	34
	1,192	100,000.		

Woraus also hervorgeht, dass wahrscheinlich 34 oder 68 At. Hydrogen im Fibrin vorhanden sind.

II. 1,399 Fibrin gewannen an Gewicht an Salzsäure 0,114, woraus das Atomgewicht des Fibrins = 6384.

Das Atomgewicht wurde ferner noch auf eine andere Weise bestimmt, indem das Fibrin in Kali gelöst, und die mit Essigsäure neutralisirte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt wurde. Das gefällte Fibrinbleisalz gab dasselbe Atomgewicht wie die salzsaure Verbindung. Die Formel des Fibrins berechnet der Verfasser so: N_{11} C_{44} H_{68} O_{16}.

Eine Menge von Fibrinsalzen wurde durch Fällung von Metallsalzen mit der neutralisirten Fibrinkalilösung erhalten und untersucht. In den meisten verhält sich der Sauerstoff der Base zu jenem des Fibrins wie 1 : 16; beim Silbersalz wie 1 : 64, weshalb dieses als Quadrifibras Argenti angesehen wird.

Diese Experimente werden also hinreichen, um eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung der Fibrinsalze zu erlangen, und wir können aus denselben den allgemeinen Schluss ziehen, dass das Fibrin, wiewohl es sich mit Säuren verbinden kann und als Basis erscheint — wie die Salzsäure zeigt — sich dennoch auch mit vielen Basen verbindet, und also nicht nur eine Stelle einnimmt unter den richtig zusammengesetzten Körpern, sondern auch zu denen gehört, welche, trotz ihrer schwachen Verwandtschaft zu andern, sich nach der Norm von allen chemischen Körpern verbinden.

Digitized by Google

Das Fibrin aus den verschiedensten Thierklassen zeigt eine merkwürdige chemische Uebereinstimmung, und was noch auffallender ist, das venöse Fibrin ist vom arteriellen durchaus nicht verschieden. Fibrin kann durch Alkohol wiederholte Male ausgekocht werden, ohne eine chemische Veränderung zu erleiden; nur wird es ganz weiss und verliert eine grosse Quantität Salze. So wurde der Salzgehalt von 8½ pCt. bis auf 0,9 pCt. reducirt.

Das *Seidenfibrin* enthielt nur 0,5 pCt. Asche, wahrscheinlich weil es vorher mit Essigsäure ausgezogen war. Es ist auf zwei verschiedene Methoden analysirt worden.

Zuerst wurde ein längliches Bündel in die Verbrennungsröhre gelegt, nachdem der hintere Raum derselben erst mit Kupferoxyd angefüllt war, welches zugleich das Fibrin von allen Seiten umgab, und zuletzt, wie man bei der Analyse von stickstoffhaltigen Körpern zu thun pflegt, Kupfer unter das Kupferoxyd gemengt. Nachdem die Verbrennung beendigt und die Röhre durchgesogen war, wurde das Chlorcalcium gewogen und also der Wasserstoff bestimmt, die Röhre schnell abgekühlt, danach die Substanzen aus derselben herausgenommen, alles gut vermengt, die geöffnete hintere Spitze der Röhre schnell zugeschmolzen, und in derselben Röhre die nicht verbrannte Kohle mit demselbem Oxyd vermengt, aufs Neue erhitzt und durch denselben Kaliapparat die Kohlensäure, welche sich noch entwickelte, aufgefangen.

Bei einer zweiten Analyse wurde etwas chlorsaures Kali ins Ende der Verbrennungsröhre gebracht, um sicher allen Kohlenstoff zu verbrennen, wobei allerdings ein grösserer Kohlenstoffgehalt erlangt wurde. Die Sättigungscapacität des Seidenfibrins wurde mit salzsaurem Gase bestimmt.

Reduciren wir nun die Resultate der Analyse, so erhalten wir die folgende Zusammensetzung:

	Atome.		
Stickstoff . .	12	1062,216	17,60
Kohlenstoff .	39	2981,043	49,38
Wasserstoff.	63	393,207	6,51
Sauerstoff . .	16	1600,000	26,51
		6036,366	100,00.

Diese Resultate zeigen, dass man sich auf die Genauigkeit der Analyse verlassen muss, da ein Unterschied von einigen Milligrammen Salzsäure, in dem Fibrin vorhanden, das Atomgewicht, welches daraus deducirt wird, merklich modificiren kann. Es ist jedoch von desto grösserer Wichtigkeit hierauf zu achten, da man mit einem Körper zu thun hat, woraus die Salzsäure sehr leicht kann ausgetrieben werden.

Zur Controlle wurde auch eine Verbindung mit Ammoniak dargestellt und die Gewichtszunahme in diesem Gase bestimmt. Man erhält so eine Controlle des Stickstoffs, und mit der Salzsäure eine Controlle des Wasserstoffs. Schade, dass so wenige Körper sich so vielfach controlliren lassen.

Das Seideneiweiss zeigte 11 pCt. Asche und hatte folgende Zusammensetzung:

Stickstoff . . .	15,456
Kohlenstoff . .	54,005
Wasserstoff . .	7,270
Sauerstoff . . .	23,269.

Der *Eiweissstoff* von *Eiern* wurde in der Art erhalten, dass man das Weisse von frischen Eiern mit kaltem Wasser rieb und vermengte und dann eine Stunde zum Klären hinsetzte.

Auf diese Weise befreit man das Albumin von den Zellen, welche dasselbe einschliessen; dieselben fallen zu Boden, während das Albumin aufgelöst bleibt. Die Auflösung, durch das Filtrum von den Zellen und Fasern befreit, wurde, zur Coagulation des Eiweissstoffes, gekocht. Das coagulirte Albumin wurde in ein Cylinderglas gethan, fein zertheilt, mit kaltem Wasser übergossen und umgerührt; nachdem es gesunken war, wurde das Wasser abgegossen und diess einige Male wiederholt. Danach wurde das Albumin zur Trockne abgedampft, fein gerieben, mit Alkohol ausgezogen und getrocknet.

0,197 Grm. dieses Albumins liess an Asche zurück 0,004 Grm., also 2,03 pCt.

Das Atomgewicht wurde mit salzsaurem Gase und durch Fällung mit Silbersalpeter bestimmt, und zu 7538 gefunden.

Man erhält darnach folgende Zusammensetzung des Eiweisses:

	Atome.		
Stickstoff . .	13	1150,734	15,50
Kohlenstoff .	53	4051,161	54,56
Wasserstoff	84	524,143	7,06
Sauerstoff . .	17	1700,000	22,88
		7426,038	100,00.

Die Sättigungscapacität des Albumins, nach dem Silbersalze berechnet, ist = 1,346 oder $^1/_{17}$ ihres Sauerstoffgehaltes. Diese Berechnung kommt hinlänglich mit der gefundenen Zusammensetzung und dem aus der Sättigungscapacität deducirten Atomgewicht überein.

Die Resultate, welche andere Chemiker fanden, stimmen mit dieser im Ganzen überein. Gay-Lussac und

Thénard untersuchten das Eiweiss, ohne es vorher vom Zellgewebe befreit zu haben, auch zogen sie dasselbe nicht mit Alkohol aus, und brachten 6,1 pCt. Asche — also zu viel — in Rechnung. Michaelis trocknete das Serum vom arteriellen und venösen Blute, ohne irgend einen Versuch zu machen, dasselbe zu reinigen, er brachte 9,9 pCt. Asche in Rechnung. Auch Prout analysirte das Serum vom venösen Menschenblut.

Der Verfasser beleuchtete die Frage über die Natur des coagulirten Eiweissstoffes näher und fand, dass er ganz dieselbe Zusammensetzung wie der nicht coagulirte habe, dass er aber gegen diesen polymerisch sey, d. h. mit mehreren Atomen in Verbindungen eingehe. Auch der Eiweissstoff aus dem Blute wurde geprüft, und seine Zusammensetzung vollkommen jener desselben Stoffes aus den Eiern und der Seide gleich gefunden.

Es giebt also wahrscheinlich nur *eine* Art Eiweissstoff im Thierreich, sowohl in den höheren als niederen Ordnungen desselben, eine Substanz, deren Zusammensetzung von der von allen anderen bis jetzt bekannten Körpern verschieden ist.

Die *Salze* des Eiweissstoffes kann man leicht darstellen, die löslichen unmittelbar und die nicht löslichen entweder unmittelbar oder durch zweifache Decomposition. Die Kali- und Natronsalze erhält man, indem man eine Auflösung dieser Basen zu gereinigtem Eiweiss thut und zur Trockne abdampft. Fügt man dieselbe zum coagulirten Eiweissstoff, so wird dieser aufs Neue aufgelöst.

Die Untersuchung der verschiedenen Arten von Gallerte gab ebenfalls ein sehr befriedigendes Resultat, nämlich dass dieselben vollkommen identisch sind. Es wurde untersucht die Gallerte aus dem Hirschgeweih, der Hausenblase und die Seidengallerte.

Die Aschenmengen sind ungleich und in der eben angeführten Ordnung 5½ pCt., 0,64 pCt. und 5,2 pCt. Diese 3 Stoffe gaben folgende Zusammensetzung:

	Hirschhorn.	Gallerte von Hausenblase.	Seide.
Stickstoff. . .	18,388	18,313	19,190
Kohlenstoff .	50,048	50,757	49,491
Wasserstoff .	6,643	6,644	6,357
Sauerstoff . .	24,921	24,286	24,962.

Fassen wir nun die erhaltenen Resultate unter allgemeinen Gesichtspuncten zusammen, so gehen daraus folgende für die Chemie der organischen Natur wichtige Schlussfolgen hervor:

1) Dass man zwei Arten von Fibrin im Thierreich annehmen muss, wovon die eine wahrscheinlich in den niederen Ordnungen gefunden wird, und wahrscheinlich einen Hauptbestandtheil der festen Körpertheile ausmacht. Wenn nämlich ein eigener Körper in einem Secretum dieser Thiere, wenn sie im Begriff sind, eine Metamorphose zu erleiden, gefunden wird, so darf man denselben als einen Hauptbestandtheil des in der Metamorphose begriffenen Körpers betrachten. Das Seidenfibrin hat eine eigene Zusammensetzung und besondere Eigenschaften, wie aus dem ersten Theile dieser Abhandlung hervorgeht. Die Eigenschaften des Blutfibrins hat Berzelius bekannt gemacht. — Aus diesen Gründen nenne man das Seidenfibrin der Kürze wegen *Fibroïn.*

2) Dass der Eiweissstoff eine allgemeine Verbreitung im organischen Reiche hat, und selbst bei den unteren Ordnungen vorkommt. — Dieser Eiweissstoff ist jedoch vom Fibrin in seiner Zusammensetzung verschieden. Beide haben auch keine einzige Eigenschaft mit einander gemein. Fibrin, bei 130° getrocknet und dann mit concentrirter Essigsäure behandelt, schwillt an, wird durch-

scheinend, und in dieser Säure oder in Wasser mit Hülfe der Wärme aufgelöst, Eiweissstoff, auf die nämliche Weise behandelt, jedoch nicht. — Mit diesen Eigenschaften stehen gewiss noch andere, welche man würde auffinden können, wenn man sie im aufgelösten Zustande mit einander vergliche, in genauer Beziehung.

3) Dass wahrscheinlich nur eine Art Gallerte im Thierreich angenommen werden darf, sowohl in den höheren als niederen Ordnungen. Bei den letzteren hat jedoch die Gallerte einige andere Eigenschaften, wozu die Bildung einer weniger festen, gallertartigen Masse beim Abdampfen gehört. Diese Gallerte hält, wenn sie Seide-Eiweissstoff enthält, im äusseren Aussehen die Mitte zwischen Gummischleim und Fischleimgallerte. Ihre Zusammensetzung ist jedoch durchaus nicht verschieden. — Ohne Zweifel wird man beim Auskochen der Raupen die Seidegallerte in den festen Theilen mehr allgemein antreffen.

Die zweckmässigste und schnellste Methode, Seide zu analysiren, ist jetzt die folgende: Man koche die Seide in concentrirter Essigsäure; der nicht aufgelöste Rückstand ist reines Fibroïn, welches so lange mit Wasser abgespült wird, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Die sauren Flüssigkeiten werden zusammen abgedampft und von der Essigsäure befreit. Diese wird mit Alkohol ausgezogen, wodurch man das Harz, das Fett und Wachs erhält, welche, nach der früher angegebenen Methode, von einander getrennt werden. Dasjenige, welches durch den Alkohol ausgezogen war, ist Gallerte und Eiweissstoff. Indem man diese gelinde mit Wasser abkocht, löst sich die Gallerte auf, während der Eiweissstoff unaufgelöst zurückbleibt.

(Pogg. Ann. 40, 253.)

Verhalten mehrerer animalischer Stoffe gegen schwefelsaures Kupferoxyd;

von *C. G. Mitscherlich.*

Die vorliegende Arbeit hat mit der eben mitgetheilten eine ziemlich ähnliche Tendenz, aus einer grossen Anzahl von Erscheinungen nähere Kenntnisse über die chemische Natur der indifferenten stickstoffhaltigen Verbindungen zu erhalten; dieselben durch Fällungen, Atomgewichtsbestimmungen aus ihrer abgesonderten organischen Existenz in das Gebiet des gemeinen Chemismus hinüberzuziehen. Der Verfasser betrachtet hier das Verhalten der animalischen Stoffe gegen ein sehr specielles Salz, das schwefelsaure Kupferoxyd, und wir wären desshalb kaum im Stande, aus den wenigen allgemeinen Resultaten Schlüsse zu ziehen, wenn uns nicht die vorhergehende Arbeit einen weiteren Gesichtskreis geöffnet hätte.

Das Verhalten des Eiweisses zu unserm Salze gab ungleiche Resultate, je nach der Art der Mischung beider Stoffe.

Setzt man zu einer Eiweisslösung eine grössere Menge Kupfervitriollösung, so entsteht ein hellbraun-grüner Niederschlag, der sich beim Umschütteln nicht mehr auflöst. Setzt man aber zu einem Uebermaass von schwefelsaurem Kupferoxyd einige Tropfen einer Eiweisslösung, so wird der zuerst gebildete Niederschlag beim Umrütteln wieder aufgelöst. Der genannte Niederschlag ist weder im Wasser, noch in einer Auflösung von Ei-

weiss, noch in einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds löslich. Die obigen Erscheinungen, bei der Bildung der Niederschläge, müssen also auf einer verschiedenen Zusammensetzung derselben und auf Bildung löslicher und unlöslicher Verbindungen beruhen.

Bewirkt man einen Niederschlag durch Zusatz von Eiweiss zum Salze, so dass letzteres immer das Uebergewicht behält, so enthält derselbe nicht nur Kupferoxyd, sondern auch Schwefelsäure, und zwar die unveränderte neutrale Verbindung im Verhältniss von nahe 6 pCt.

Setzt man dagegen Eiweiss im Ueberschuss zu der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes, so erhält man einen Niederschlag von ähnlicher, aber hellerer Farbe. Derselbe enthält ein basisches Kupfersalz, mit gleichem Sauerstoffgehalt in Säure und Basis, also Drittel schwefelsaures Kupferoxyd. Beide Niederschläge enthalten nicht die alkalischen Salze des natürlichen Eiweisses.

Aus den Versuchen folgt nun zunächst, dass der Niederschlag Schwefelsäure und Kupferoxyd und einen organischen Bestandtheil enthält. Es folgt ferner, dass neutrales schwefelsaures Kupferoxyd im Niederschlage enthalten ist, wenn das Kupfersalz im Ueberschuss angewendet wird, dass Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältniss eines basischen Salzes den Niederschlag bilden helfen, wenn man Eiweiss im Ueberschuss zusetzt, und dass im letzteren Falle die abfiltrirte Flüssigkeit neben organischen Bestandtheilen Kupferoxyd in geringer Menge, und einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure im Verhältniss zum Metalloxyde enthält.

Bei der Untersuchung dieser Niederschläge verdient das Auswaschen eine genaue Berücksichtigung. In der voluminösen Substanz haftet die Flüssigkeit lange, und es ist ein anhaltendes Waschen mit destillirtem Wasser

Digitized by Google

nothwendig; es kann aber nicht so lange fortgesetzt werden, bis das Auswaschwasser ganz rein abfliesst, weil der Niederschlag selbst sich zersetzt und in kleiner Menge sich auflöst. Durch zu langes Auswaschen wird die Verbindung, welche neutrales schwefelsaures Kupferoxyd enthält, so zersetzt, dass der Gehalt von Schwefelsäure verringert wird, indem verhältnissmässig viel Schwefelsäure, weniger Kupferoxyd und noch weniger organische Theile sich auflösen. Daher rührt auch ein geringer Ueberschuss von Kupferoxyd, im Verhältniss zur Schwefelsäure in den beiden oben angeführten Analysen. Der Niederschlag wurde nicht zu lange ausgewaschen und sorgfältig zwischen Papier, welches öfters gewechselt wurde, getrocknet. Auf diese Weise kann nur ein geringer Irrthum stattfinden, wie man schon daraus sieht, dass die Niederschläge keine Salze enthielten, welche in kleiner Menge zurückgeblieben seyn müssten, wenn das Auswaschen nicht lange genug fortgesetzt worden wäre.

Die Untersuchung über das Verhalten der obigen Kupferverbindungen gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer zeigt also, dass sie sich ganz verschieden verhalten von den bisher bekannten Kupfersalzen, dass die organischen Substanzen hier eigenthümliche Verbindungen bilden, wenn durch Zusatz eines Reagens die erste Verbindung zersetzt wird. So entstehen Niederschläge, welche eine organische Substanz enthalten und nicht aus einem einfachen Kupfersalze oder einem Doppelsalze derselben allein bestehen. So entstehen lösliche Verbindungen durch Reagentien, welche in Auflösungen von anderen Kupfersalzen unlösliche Niederschläge hervorbringen. Kaustisches Kali fällt nicht Kupferoxydhydrat, sondern bildet mit dem Kupferoxydhydrat und der organischen Substanz eine mit violetter Farbe in Wasser

lösliche Verbindung. Hydrothionammoniak und Schwefelwasserstoff fällen nicht Schwefelkupfer, sondern bilden eine in Wasser oder in Hydrothionammoniak lösliche Schwefelverbindung. In ungefärbten Auflösungen können wir das Kupfer durch die angegebenen Färbungen der Flüssigkeiten im Niederschlage erkennen, aber nicht rein fällen, und es ist daher nothwendig, um die Menge des Kupfers zu finden, dass die organischen Substanzen zerstört werden.

Es ist nun die Frage, welche Eigenschaft hat die organische Substanz, welche sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Schwefelsäure und dem Kupferoxyd verbindet, und in Wasser lösliche und unlösliche Verbindungen bildet? Diese können nur genau ermittelt werden, wenn sie isolirt dargestellt ist. Diess ist auf keinem Wege gelungen. Den getrockneten Niederschlag mit Kupferoxyd zu verbrennen, und so die Menge des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Stickstoffs zu finden, hielt man nicht für entsprechend, da wir nicht einmal aus den vorhandenen Thatsachen entnehmen können, ob die organische Substanz eine einfache oder zusammengesetzte Verbindung ist, und diese Untersuchung also nur zu Hypothesen, nicht zu reellen Thatsachen führen kann.

Einen wichtigen Anhaltspunct für fernere Untersuchungen über die Natur dieser Verbindungen giebt die Thatsache, dass wir die organischen Substanzen, Eiweissstoff, Speichelstoff, Käsestoff, Blutroth, nie ganz *rein* vorfinden noch darstellen, sondern immer nur verbunden *mit Salzen*. Interessant ist hier, dass diese Salze in einem ganz ähnlichen Verhältnisse der Menge, wie das schwefelsaure Kupferoxyd mit der organischen Substanz aus dem Eiweiss u. s. w. vorkommen, und die verschie-

denen Theile des thierischen Organismus in den Vegetabilien bilden. Es wird durch die Untersuchung der obigen Verbindungen mehr als wahrscheinlich, *dass die thierischen Flüssigkeiten und festen Theile aus solchen Verbindungen bestehen.* Wir kennen demnach die eigentliche thierische Substanz noch gar nicht, sondern nur ihre Verbindungen, welche wir Eiweiss, Käsestoff, Speichelstoff, Blutroth u. s. w. nennen.

Diese Untersuchungen bewegen sich ihrer Natur nach sämmtlich auf einem so schwankenden Boden, dass jeder Experimentator kaum seinen eigenen Resultaten Zutrauen beimessen muss. Mulder hat Fischleimgallerte durch Extrahiren mit Alkohol bis auf einen Aschengehalt von 0,64 pCt. heruntergebracht; ferner hat er die Atomgewichte derselben animalischen Stoffe theils aus der Bleiverbindung, theils aus jener mit Silberoxyd bestimmt, und öfter mit einer Uebereinstimmung, die selbst bei Analysen von Stoffen von viel grösserer Affinität erfreulich wäre. Da sich die Salze mit Weingeist grossentheils ausziehen lassen, da ferner auch nicht angenommen werden kann, dass Mulder bei seinen Arbeiten überall die Säure des Blei- oder Silberoxydes, oder gar die ganze Menge der Salze übersehen habe, so muss man anstehen, der obigen Behauptung unbedingt, dass wir diese organischen Stoffe nur verbunden mit Salzen kännten, beizupflichten.

Bei früheren Versuchen über das Verhalten des Bleizuckers gegen Eiweiss, gelang es dem Verfasser nicht, in dem erzeugten Niederschlage die Essigsäure nachzuweisen; er glaubt dennoch, aus dem Gesichtspuncte der Analogie mit den Kupfersalzen, sie darin annehmen zu müssen, welche Annahme die Mulder'schen Versuche,

Digitized by Google

unterstützt durch die eigenen des Verfassers, nicht zu-lassen.

Zur Atomgewichtsbestimmung haben wir nun durch Mulder, die Verbindung animalischer Stoffe mit Ammoniakgas und mit salzsaurem Gas, mit Bleioxyd und Silberoxyd, mit 6tel schwefelsaurem Eisenoxyd und eine neue Verbindung mit Kupfervitriol erhalten wir durch die vorliegende Arbeit. Wir sind in der That reicher als wir glaubten.

Auch der Käsestoff giebt mit dem in Rede stehenden Salze nun Verbindungen, welche 3tel schwefelsaures Kupferoxyd enthält, aus der durch Säuren viel Kupferoxyd entzogen wird. Die Reagentien geben ebenfalls nicht die bekannten Erscheinungen der Kupfersalze. Mehr oder minder ähnlich verhalten sich der Faserstoff, das Osmazom, der Leim und der Speichel.

(Pogg. Ann. 40, 106.)

Arsenik, als Bestandtheil organischer Verbindungen;

von Dr. *G. R. Bunsen* in Cassel.

Der Arsenik ist immer als der Feind alles organischen Lebens, und durch eine ungültige Schlussfolgerung als fremdartig gegen Verbindung mit organischen Stoffen betrachtet worden. Die Cadet'sche Flüssigkeit, welche

bekanntlich aus der Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali erhalten wird, ist Jahre lang mit der blossen Notiz ihrer Existenz durch alle Lehrbücher durchgeführt worden, ohne dass ihre Zusammensetzung näher untersucht wurde. Die Gegenwart von Arsenik in einer organischen Verbindung musste man aus der Genese ohne weiteres annehmen.

Der Grund indessen, warum dieses interessante Product noch keiner sorgfältigeren Prüfung unterworfen wurde, dürfte wohl darin zu suchen seyn, dass die Darstellung und Untersuchung desselben theils mit vieler Gefahr, theils mit Beschwerden verbunden sind, die eben nicht unter die Annehmlichkeiten einer chemischen Analyse zu rechnen sind. Dasselbe zeigt nämlich einen so durchdringenden, Ekel erregenden, fast unvertilgbaren Geruch, dass man in dem geschlossenen Raume eines Laboratoriums damit zu experimentiren kaum wagen darf, zumal wenn man mit Hektogrammen, oder mit grösseren Quantitäten zu arbeiten sich gezwungen sieht.

Unter den Verbindungen, welche die erwähnte Flüssigkeit liefert, ist eine, welche ungeachtet einer grossen Löslichkeit und eines bedeutenden Arsenikgehaltes dennoch nur unbedeutend giftige Eigenschaften besitzt. Dieser neue Stoff ist nach den Resultaten der Analyse als ein polymerischer Alkohol zu betrachten, wenn man sich seinen Arsenikgehalt durch eine gleiche Anzahl Sauerstoffatome ersetzt denkt, und er hat demnach, obgleich Alkohol nicht zur Darstellung desselben zugezogen worden, den Namen *Alkarsin* erhalten, aus den Anfangssylben von Alkohol und Arsenik zusammengesetzt.

Die Untersuchung dieses Stoffes ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden, indem er sich beim Zutritte der Luft sogleich zersetzt, und dabei von selbst entzün-

Digitized by Google

det; dann aber auch noch durch die heftige Einwirkung, welche die Dämpfe dieses Stoffes auf die Respirationsorgane ausüben, wesshalb die grösste Vorsicht bei den Versuchen erforderlich ist.

Destillirt man arsenige Säure zu gleichen Theilen mit essigsaurem Kali, so geht bekanntlich mit den Producten eine Flüssigkeit über, die unter dem Namen des Cadet'schen Liquors bekannt ist. Man erhält sie in ziemlich bedeutender Menge, wenn man etwa ein Kilogrm. obiger Substanzen in einer Glasretorte sehr langsam bis zum Rothglühen im Sandbade erhitzt. Die in die Vorlage übergegangenen Stoffe lagern sich in drei Schichten ab. Am Boden befindet sich eine nicht unbeträchtliche Quantität reducirten Arseniks, darüber ein braunes, ölartiges Liquidum, welches grösstentheils aus Alkarsin und einer anderen Verbindung besteht, von der in der Folge die Rede seyn wird, und obenauf lagert sich eine mehr wässrige Flüssigkeit, die eine Auflösung von Alkarsin in Aceton, Essigsäure und Wasser enthält, worin sich ausserdem noch etwas arsenige Säure aufgelöst befindet. Bei der Destillation muss man sich sorgfältig vor dem Einflusse der mit den Gasarten entweichenden Dämpfe verwahren, welche die heftigste Einwirkung auf die Respirationsorgane ausüben, und leicht zu sehr nachtheiligen Zufällen Veranlassung geben können. Sie enthalten indessen kein Arsenikwasserstoffgas, sondern bestehen grösstentheils aus Kohlensäure, nebst etwas Grubengase und ölbildendem Gase. Erst nachdem die Retorte erkaltet ist, welche gewöhnlich gegen das Ende der Operation unter dem Einflusse des gebildeten kohlensauren Kalis schmilzt, entfernt man die Vorlage, um zu verhindern, dass die an dem erwärmten Halse derselben anhängenden

entstehen sollen. Nur wenn die Flüssigkeit ganz wasserhell erscheint, darf man die Füllung für gelungen halten; im Falle sie trüb ist, enthält sie schon ausgeschiedene arsenige Säure.

Das auf diese Weise erhaltene Alkarsin zeigt folgende Eigenschaften:

Es bildet ein vollkommen farbloses, wasserhelles, ätherartiges Liquidum, welches ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Es ist specifisch schwerer als Wasser, und sinkt darin unter, ohne sich damit zu mischen. Seine Dichtigkeit ist fast $1\,^1/_2$ mal grösser als die dieses Körpers. Durch Vergleichung des Gewichts eines gleichen Volumens Wasser in einem vorher mit Alkarsin angefüllten Glaskügelchen ergab sich dieselbe genau zu 1,462 bei 15° C. Der Geruch dieser Substanz ist im höchsten Grade widrig, und erinnert an *den* des Arsenikwasserstoffgases. Schon in kleinen Mengen reizt es auf das Heftigste zu Thränen, und bringt einen fast unerträglichen, sehr lange anhaltenden Reiz auf der Schleimhaut der Nase hervor. Wenn man sich den Dämpfen längere Zeit aussetzt, so bewirken sie Uebelkeit und Brustbeklemmung. Der Geruch haftet ausserordentlich lange an Gegenständen, und ist oft nach Monaten noch bemerkbar, wenn er durch Feuchtigkeit wieder hervorgerufen wird. In kleinen Mengen auf die Haut gebracht, bewirkt das Arkarsin ein heftiges Jucken. Der Geschmack ist dem Geruche ähnlich, und innerlich wirkt es als ein heftiges Gift. Im Wasser ist der Körper kaum etwas auflöslich, ertheilt demselben aber seinen penetranten zwiebelartigen Geruch. Er lässt sich daher auch unter Wasser am leichtesten aufbewahren. In einem offenen Gefässe unter Wasser zieht er sehr langsam Sauer-

Digitized by Google

stoff an, und verschwindet fast vollständig, indem er in Verbindungen zerlegt wird, die im Wasser löslich sind. Aether sowohl als Alkohol lösen ihn in allen Verhältnissen auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird er aus dem Alkohol wieder unverändert abgeschieden. In Kalihydrat ist er ebenfalls zu einer braunen Flüssigkeit auflöslich. Auch verdünnte Salpetersäure nimmt den Körper auf, und zwar ohne Gasentwicklung, welche erst beim Erhitzen erfolgt. Mit rother, rauchender Salpetersäure zusammengebracht, explodirt er, unter Bildung einer grossen glänzenden Flamme. In Chlorgas entzündet er sich ebenfalls augenblicklich von selbst, und verbrennt mit einer gelbrothen russenden Flamme, unter Absatz von Kohle und Bildung von Chlorarsenik und Chlorwasserstoff. Bei freiem Zutritt der Luft oder des Sauerstoffs stösst er dicke weisse Nebel aus, erhitzt sich, und bricht in eine fahle Flamme aus, indem sich Wasser, Kohlensäure und arsenige Säure bilden, welche letztere als ein weisser Rauch entweicht. Die Selbstentzündlichkeit der vollkommen von Wasser befreiten Flüssigkeit ist bei mittlerer Temperatur der Atmosphäre so gross, dass ein zur Erde fallender Tropfen sich entzündet, noch ehe er den Boden erreicht. Eine ganz andere Veränderung erleidet die Flüssigkeit, wenn man sie künstlich so stark abkühlt, dass keine Entzündung eintreten kann, oder wenn man die Luft durch eine kleine Oeffnung sehr langsam zutreten lässt. Es bildet sich dann arsenige Säure, und eine andere organische Arsenikverbindung, welche fest und im Wasser sehr leicht auflöslich ist.

Schwefel, Phosphor und Jod werden von dem Alkarsin aufgelöst. Brom jedoch bewirkt eine heftige Zersetzung mit Entzündung, unter Fällung einer braunen Substanz. Kalium bleibt bei gewöhnlicher Temperatur

ganz glänzend; bei höherer findet eine Zersetzung mit Explosion statt.

Der Siedpunct der Substanz liegt, nach einer Schätzung, in der Nähe von + 150° C. Die grosse Entzündlichkeit der Alkarsindämpfe macht eine genauere Bestimmung bei der reinen Substanz unmöglich. Bis zu einer Temperatur von — 23° C. bleibt der Körper vollkommen klar und flüssig. Einige Grade darunter gefriert er durch seine ganze Masse zu kleinen, seidenglänzenden, krystallinischen Schüppchen.

Die Verhältnisse, unter denen das Alkarsin sich bildet, beweisen, dass er keinen Stickstoff enthält, und die Abwesenheit von Sauerstoff lässt sich ebenfalls aus dem Verhalten desselben gegen Kalium und aus seiner Zersetzung bei erhöhter Temperatur, so wie namentlich aus dem später anzuführenden specifischen Gewichte seines Dampfes mit fast gleicher Gewissheit abnehmen. Betrachtet man daher das Alkarsin als eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsenik, so bietet seine Elementaranalyse keine Schwierigkeiten dar, indem man die beiden ersteren Stoffe mittelst des Liebig'schen Apparates, und den letzteren aus dem Verluste leicht bestimmen kann. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wird der Wasserstoff und Kohlenstoff zuerst oxydirt, und das Arsenik bleibt grösstentheils in Substanz und als Legirung mit Kupfer im Verbrennungsrohr, in Gestalt kleiner glänzender Krystalle, zurück, ohne dass die mindeste Spur in dem vorderen erkalteten Theile der Röhre oder gar in dem Chlorcalciumapparate sich absetzte. Nur ein kleiner Theil pflegt zu arseniger Säure und arsenigsaurem Kupferoxyd verbrannt zu seyn.

Eine directe Bestimmung des Arseniks durch Oxydation und fernere Fällung durch Schwefelwasserstoffgas

Digitized by Google

führte auffallender Weise zu keinem Resultate, indem die vollständige Oxydation des Arsenik erst in der Glühhitze statt findet. Selbst die durch Zusammenbringen mit Chlorgas erhaltene Flüssigkeit liess durch Schwefelwasserstoff nicht allen Arsenik ausfällen, indem immer ein Theil in einer Verbindung mit organischen Stoffen war, in welcher er durch dieses Reagenz nicht gestört wurde. Dass der Arsenik, der sich in dieser Verbindung anfänglich so leicht oxydirt, zuletzt mit solcher Hartnäckigkeit der Oxydation widerstrebt, findet seinen Pendant bei vielen Wasserstoffverbindungen, worin ebenfalls dieser Stoff den kräftigsten Affinitäten nicht nachgiebt, wie z. B. im Paraffin, in der Benzoesäure u. dgl.

Bei den nachstehenden, mit dem Liebig'schen Apparate vorgenommenen Bestimmungen des Kohlenstoffs wurde ein Alkarsin von drei verschiedenen Darstellungen benutzt. Dasselbe war in Glaskügelchen mit fast 3 Zoll langen Spitzen gefüllt, die aus dem Grunde jedesmal vor dem Einbringen in das Verbrennungsrohr geöffnet wurden, weil beim Zersprengen derselben leicht eine Explosion entsteht, wenn die Alkarsindämpfe mit erhitzter Luft und erhitztem Kupferoxyd plötzlich in Berührung kommen.

I. Versuch: 1,0215 Grm. Alkarsin gaben 0,831 Grm. Kohlensäure und 0,478 Grm. Wasser, welche 22,495 pCt. Kohlenstoff und 5,191 pCt. Wasserstoff entsprechen.

II. Versuch: 0,725 Grm. Alkarsin lieferten 0,586 Grm. Kohlensäure und 0,375 Grm. Wasser. Demgemäss würde der Stoff 22,411 pCt. Kohlenstoff und 5,755 pCt. Wasserstoff enthalten.

III. Versuch: 1,7545 Grm. der Substanz gaben 1,428 Grm. Kohlensäure und 0,884 Grm. Wasser, oder 22,506 pCt. Kohlenstoff und 5,59 pCt. Wasserstoff.

Digitized by Google

IV. Versuch: derselbe Versuch mit 1,1217 Grm. wiederholt, gab 0,8604 Grm. Kohlensäure und 0,5257 Grm. Wasser, welche 21,209 pCt. Kohlenstoff und 5,207 pCt. Wasserstoff entsprechen.

Betrachtet man daher den Verlust als Arsenik, so ergiebt sich die Zusammensetzung des Alkarsins in der nachstehenden übersichtlichen Zusammenstellung:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	22,30	22,41	22,51	21,21
Wasserstoff	5,19	5,75	5,75	5,21
Arsenik . . .	72,51	71,84	71,74	73,58
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nimmt man diesen Versuchen zufolge 2 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 1 At. Arsenik in der Verbindung an, so erhält man folgende, der gefundenen sehr nahe kommende theoretische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	2 At. =	15287	23,15
Wasserstoff	6 At. =	37,44	5,67
Arsenik . .	1 At. =	470,04	71,18
		660,35	100,00.

Bei den Versuchen II und III war die reinste Substanz angewandt, bei Versuch I und IV hingegen eine nicht mit derselben Sorgfalt bereitete. Sieht man daher die Versuche II und III als die richtigsten an, so ergiebt sich zwischen dem berechneten und gefundenen Resultate eine Uebereinstimmung, welche bei den Schwierigkeiten, die einer genaueren Analyse entgegenstehen, als genügend betrachtet werden kann. Das Alkarsin ist daher, der gefundenen *empirischen* Formel $C_2\ H_6$ As zufolge, eine dem Alkohol oder Mercaptan entsprechende Arse-

Digitized by Google

nikverbindung, in welcher Sauerstoff oder Schwefel durch Arsenik vertreten wird.

Vergleicht man die gefundene Zusammensetzung des Alkarsins mit der Entstehungsart desselben, so würde es als ein sehr complicirtes Zersetzungsproduct betrachtet werden müssen, wenn man seine Bildung aus einer unmittelbaren Einwirkung der arsenigen Säure auf die Essigsäure oder auf den erzeugten Brenzessiggeist abzuleiten versuchte. Dahingegen verschwinden alle Schwierigkeiten, wenn man annimmt, dass die arsenige Säure aus dem wasserfreien essigsauren Salze die Säure auszutreiben sucht, diese sich aber, in Ermanglung des für ihre Existenz nöthigen Wassergehalts, mit Arsenikwasserstoff verbindet, dessen Bildung in der Einwirkung des reducirten Arseniks auf das gebildete kohlensaure Kali seinen hinlänglichen Grund findet.

Um das Alkarsin zu bilden, würde alsdann 1 Atom wasserfreie Essigsäure 4 At. Arsenikwasserstoff aufnehmen müssen, während sich 3 At. Wasser und 2 At. Arsenik aus der Verbindung ausscheiden. Mag diese Ansicht den wirklich von der Natur befolgten Weg bezeichnen, oder mag man sie nur als eine Vorstellungsweise betrachten, so besitzt sie doch immer den Vorzug der grössten Einfachheit.

Obschon nun die empirische Formel des Alkarsins mit jener des Alkohols so sehr übereinstimmt, so ist diess doch noch nicht von der rationellen, welche die Art der Anordnung der Theile ausspricht, ausgemacht. Um diese Frage zu beleuchten, wurde das specifische Gewicht des Alkarsindampfes nach der Gay-Lussac'schen Methode bestimmt, indem es nach der Dumas'schen wegen der stattfindenden Oxydation nicht geschehen konnte. Dasselbe wurde in dieser Art = 6,516 gefunden, den Sauer-

stoff als Einheit angesetzt. Aus der Addition der Atome der Formel erhält man 6,603, welches sehr gut überein-stimmt.

Man berechnet leicht hieraus, dass im Alkarsindampf eine doppelt so grosse Verdichtung herrscht als im Alkoholdampfe. Denn wenn das specifische Gewicht des letztern 1,6 ist, so sind in 1 Volum Dampf enthalten 1 Vol. Kohlendampf, 3 Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas, also die Verdichtung $4^1/_2$ zu 1 oder 9 : 2.

Betrachten wir, dass der Arsenikdampf in einem Volum zwei Atome enthält, so müssen wir für das Atom Arsenik $^1/_2$ Vol. Arsenikdampf in Anschlag bringen, und wir haben nun das spec. Gewicht des Alkarsindampfes bestehend aus:

2 Vol. Kohlendampf	= 1,68558
6 Vol. Wasserstoffgas	= 0,41280
$^1/_2$ Vol. Arsenikdampf	= 5,18260
	= 7,28098.

Dieses stimmt mit dem gefundenen spec. Gewichte, welches, da der Sauerstoff = 1 gesetzt wurde, erst mit dem spec. Gewichte des Sauerstoffgases multiplicirt wird, und sich dann zu 7,18304 herausstellt, ebenfalls gut überein. Da diese doppelte Verdichtung auch gegen die Mercaptanverbindungen statt findet, so ist bis jetzt geringe Aussicht vorhanden, zwischen diesen 3 Stoffen eine grosse chemische Uebereinstimmung, und namentlich parallele Verbindungsreihen zu finden.[1])

---

[1]) Pogg. Ann. 40, 219.

In einer Fortsetzung[1]) dieser interessanten Abhandlung hat der Verfasser denjenigen Körper genauer untersucht, welcher aus der Einwirkung des Sauerstoffs auf das Alkarsin entsteht. Er hat demselben den Namen Alkargen beigelegt, welcher seinen Ursprung ziemlich bezeichnet. Zur Darstellung des Alkargens bedarf man ziemlich grosser Mengen der Cadet'schen Flüssigkeit. Bei deren Darstellung macht der Verfasser aufmerksam, dass man es nicht wagen könne, anders als in freier Luft zu experimentiren, und immer ein Gefäss mit Wasser bereit zu halten, weil das Alkarsin sich augenblicklich entzündet, und seine Brandwunden sehr gefährlich sind.

Bei der Darstellung des Alkargens muss man besonders im Anfange den Sauerstoff sehr langsam zutreten lassen; später bedarf man nicht mehr dieser grossen Vorsicht, indem die Oxydabilität in dem Maasse schwieriger von Statten geht, als der Gehalt an Alkargen in der Flüssigkeit zunimmt. Anfangs scheiden sich schöne Krystalle von Alkargen aus, die man aber nicht trennen kann, wegen der Selbstentzündlichkeit des daran haftenden Alkarsins; nach und nach verdickt sich die Flüssigkeit zu einer weissen körnigen Masse, die einen Stich ins Braune zeigt, wenn die Oxydation nicht sehr allmählig vor sich gegangen ist. Sie löst sich leicht in Weingeist auf, woraus das Alkargen durch Krystallisation rein erhalten wird.

Vollkommen reines Alkargen zeigt folgende Eigenschaften: Es bildet spröde, glasglänzende, vollkommen durchsichtige, farblose oder weisse, sehr nett ausgebildete

---

[1]) Pogg. Ann. 42, 145.

Krystalle, die geschobenen vierseitigen Säulen gleichen. Die Krystalle sind vollkommen geruchlos und zeigen einen kaum merkbaren Geschmack. An trockner Luft sind sie beständig, an feuchter zerfliessen sie; Wasser und sehr verdünnter Alkohol lösen sie in allen Verhältnissen auf, absoluter ebenfalls, aber in geringerem Verhältniss, und setzt beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten sehr deutliche und grosse Krystalle wieder ab. Wasserhaltiger Aether löst eine geringe Menge davon auf, die sich beim freiweilligen Verdunsten in feinen schillernden Krystallblättchen wieder aussondert; wasserfreier hingegen nimmt nichts davon auf, sondern fällt sie aus ihrer alkoholischen Auflösung. Sie besitzt eine sehr schwach saure Reaction, und scheint sich mit Basen verbinden zu können. Diese Verbindungen sind indessen so unbeständig, dass man sie nicht in fester Gestalt erhalten kann. Mit Alkalien und alkalischen Erden bilden sie eine gummiartige Masse, ohne Anzeigen von Krystallisation. Mit Eisenoxydhydrat gekocht, entsteht eine braune, eisenoxydhaltige Auflösung, die beim Abdampfen wieder zersetzt wird. Kupferoxydhydrat wird davon in grösserer Menge aufgenommen, und bildet eine blaue Solution, die, im luftleeren Raume verdampft, eine blaue extractartige Masse hinterlässt. Mit Säuren vereinigt sich das Alkargen nicht, direct namentlich geht Schwefelsäure keine Verbindung damit ein. Bringt man diese Substanz im wasserfreien oder wasserhaltigen Zustande damit zusammen, und behandelt man die in Wasser aufgelöste Masse mit kohlensaurem Baryt, so krystallisirt das Alkargen, ohne mit Schwefelsäure sich verbunden zu haben, unverändert aus. Salpetersäure, selbst rauchende, und sogar Königswasser bewirkt keine vollständige Oxydation. Verdünnt man die bis zur Zerstörung der Salpetersäure ge-

Digitized by Google

kochte Auflösung mit Wasser, und leitet man wiederholt einen Strom Schwefelwasserstoff hindurch, so bleibt stets eine durch dieses Gas nicht fällbare Arsenikverbindung in Auflösung, deren Arsenikgehalt sich erst beim Glühen zu erkennen giebt.

Der Stoff lässt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, bis zu 200° C. erhitzen: bei dieser Temperatur schmilzt er zu einem ölartigen Liquidum, das erst bei 90° C. wieder zu einer krystallinisch strahligen Masse gesteht. Während des Schmelzens findet schon eine theilweise Zersetzung statt, die sich durch eine schwache braune Färbung, und durch einen stechenden arsenikalischen Geruch zu erkennen giebt. Bis zu 230° C. und darüber erhitzt, wird die Substanz völlig zersetzt, bräunt sich anfangs, färbt sich immer dunkler, stösst dabei nach Alkarsin riechende Dämpfe aus, und setzt metallisches Arsenik und arsenige Säure ab. Dass auch hier besondere Zersetzungsproducte entstehen, dürfte wohl kaum zu bezweifeln seyn.

Unter dem Einflusse stark desoxydirend wirkender Substanzen erleidet das Alkargen eine sehr merkwürdige Zersetzung, auf die später noch einmal zurückgekommen wird, wenn die Zusammensetzung desselben näher betrachtet worden. Bringt man z. B. Zinnchlorür mit einer Auflösung von Alkargen zusammen, so entsteht beim schwachen Erwärmen eine milchige Trübung, die sich bald zu ölartigen Tropfen ansammelt. Diese Tropfen stossen an der Luft dicke weisse Nebel aus, erhitzen sich dabei, und besitzen den eigenthümlichen Geruch und alle übrigen Eigenschaften des Alkarsins. Phosphorige und phosphatische Säuren bringen dieselben Erscheinungen, besonders beim Erhitzen hervor.

Digitized by Google

In toxicologischer Beziehung zeigt das Alkargen auch ein merkwürdiges Verhalten, denn während es 78 pCt. Arsenik enthält, besitzt es doch nur höchst unbedeutend giftige Eigenschaften. Frösche blieben mehrere Tage lang mit einer Dose von 1 Grane gesund, während diese Thiere bekanntlich von $^1/_{10}$ Gran weissen Arseniks schnell starben. Der Verfasser macht aufmerksam, wie diess Verhalten sehr mit dem der gewöhnlichen Bestandtheile der organischen Bestandtheilen übereinstimme. Während Quecksilber, Baryum, Kupfer etc. ihre giftigen Eigenschaften in jeder löslichen Verbindung behaupten, können Kohlen, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sowohl die heftigsten Gifte, Strychnin, Morphin, als auch ganz indifferente Stoffe, Eiweiss, Kleber, darstellen. Hieran schlösse sich nun auch das Alkargen an, worin das Arsenikmetall seine giftigen Eigenschaften verloren habe.

Die Analyse des Alkargens wurde in Betreff des Kohlen- und Wasserstoffs nach der bekannten Methode ausgeführt; nur die Bestimmung des Arseniks machte Schwierigkeiten, indem es sich nach den üblichen Verfahrungsmethoden nicht vom Kupfer aus der Verbrennungsröhre trennen liess. Es zeigte sich nämlich auch das Schwefelkupfer im Schwefelammonium nicht ganz unlöslich, wodurch die Trennung vom Schwefelarsenik nicht vollständig geschah. Die vollständige Bestimmung gelang erst durch Oxydation des Ganzen mittelst chlorsauren Kalis im grossen Ueberschuss. Die salzsaure Auflösung wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, und der Arsenikgehalt des Schwefelarseniks durch Oxydation und Bestimmung des Schwefels als schwefelsaurer Baryt gefunden.

Diese Analyse gab folgende Resultate:

Digitized by Google

		Gefunden.	Berechnet.
C_4 . . .	305,6	16,97	16,67
H_{14} . .	87,5	4,88	4,76
O_5 . . .	500,0	27,43	27,28
As_2 . .	920,0	50,72	52,29
	1832,9	100	100.

Das Alkargen enthält also 2 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff mehr als das Alkarsin. Der Verfasser glaubt, dass die beiden Atome Wasserstoff als Wasser darin enthalten seyen, in welchem Falle das Alkargen das Hydrat eines Alkarsinoxyds sey. Die Reduction des Alkargens durch reducirende Körper erklärt sich ebenfalls leicht; z. B. durch Zinnchlorür

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. Alkargen} \\ \quad C_4\,H_{14}\,As_2\,O_5 \\ 4 \text{ At. Zinnchlorür} \\ \quad 4Sn\;Cl_2 \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 1 \text{ At: Alkarsin } C_4\,H_{12}\,As_2 \\ +\,2 \text{ At. Zinnchlorid } 2Sn\,Cl_4 \\ +\,2 \text{ At. Zinnoxyd } 2Sn\,O_2 \\ +\,1 \text{ At. Wasser } H_2\,O. \end{array}$$

Es entsteht also dabei Alkarsin, Zinnchlorid, Zinnoxyd und Wasser wird ausgeschieden. Das hypothetische Alkarsinoxyd ohne das Atom Wasser ist bis jetzt noch nicht gelungen darzustellen.

(Pogg. Ann. 42, 145.)

Digitized by Google

Darstellung des Stärkegummis (Leiocom) im Grossen.

Die Bereitung des gerösteten Stärkemehls (Stärkegummi, Leiocom) ist in neuerer Zeit ein sehr vortheilhafter Nebenzweig der Stärkefabrikation selbst geworden. Es wird dieser Stoff bekanntlich in sehr grossen Mengen in den Druckereien zum Verdicken der Farben gebraucht, und demnach auf dessen Darstellung in jenen Districten ausgeübt, wo diese Industrie schwunghaft betrieben wird. Das zu beschreibende Verfahren wird von Lucian Rey in einem Etablissement bei Strassburg befolgt. Es ist bekannt, dass die Stärke durch Schwefelsäure, Diastase und Rösten eine ganz gleiche Veränderung erleidet. Hier ist nur von der letzten Methode die Rede, da sie erfahrungsmässig das brauchbarste Product liefert.

Das Rösten ist bis jetzt immer in Cylindern von Kupfer oder Eisen vorgenommen worden, die durch einen Mechanismus um ihre Achse bewegt wurden. Das Kartoffelstärkemehl kann man indessen nicht so rösten, da es die Eigenschaft hat, zu Pulver zu zerfallen, sich an die Gefässwände anzusetzen und zu verkohlen, wodurch neben vielem Abgange ein schmutziges, von feinen Kohlenstäubchen durchsetztes Product erhalten wird. Die Operation geht um so schlimmer vor sich, je weniger trocken das Stärkemehl ist, und die Verluste werden sehr bedeutend. Man hat zwar das Anheften des Pulvers durch Bürsten zu vermeiden gesucht, die durch einen Mechanismus bewegt, wie in den Oelmühlen, den

Boden des Gefässes bestreichen. Als man fand, dass die Bürsten anbrannten, gab man diess Verfahren wieder auf, und half sich durch fleissiges Umrühren. Dem Fabrikanten des Leiocoms, welcher zugleich die Stärke bereiten muss, ist anzurathen, die Fabrikation von Kartoffel- und Waizenstärkemehl zu vereinigen, weil beide Operationen sich in der Jahreszeit bequem ablösen, und man nicht genöthigt ist, geschickte Arbeiter zu entlassen.

Man beginnt nun damit, 20 Kilogr. frisches Kartoffelstärkmehl mit 25 Litres kaltem Wasser anzurühren, setzt dem Gemenge $^1/_2$ Kilogr. Alaunpulver zu, bringt das Ganze in einen kupfernen Kessel, in welchem 40 Litres kochendes Wasser sich befinden. Man arbeitet das Gemenge gut durch, lässt von Neuem kochen, und sobald alle Stärkemehlkörnchen geplatzt sind und der Kleister einige Consistenz erlangt hat, bringt man ihn aus dem Kessel in eine hölzerne Kufe. Nun bringt man in die beschriebenen hölzernen Tröge frisches Stärkmehl und lässt die Steine umlaufen, um die Körnchen zu zerquetschen, während man von Zeit zu Zeit so viel Kleister zusetzt, dass ein flüssiger Brei entsteht. Nach einer Viertelstunde, wenn der Kleister dem Brei gehörig incorporirt ist, bestreut man letztern mit trocknem Stärkmehl in hinreichender Menge, um durch fortgehende Arbeit der Steine einen Brei von jener Consistenz zu erhalten, wie sie gewöhnlich das aus den Kufen kommende Stärkmehl besitzt. Eine genaue Mengenbestimmung des Kleisters und trocknen Stärkmehls lässt sich nicht geben, da diess von der Consistenz des erstern und von der hygroscopischen Feuchtigkeit des letztern abhängt. Kurz, man muss eine Masse herstellen, welche nach dem Trocknen sehr zähe und nicht ohne eine leichte Kraft zerbrechlich ist. Der so verhärtete Brei wird in Stückchen

Digitized by Google

von 8 Centim. Länge und 5 Centim. Breite und Höhe geschnitten, auf ausgesperrten Tüchern einige Tage an der Luft ausgebreitet, und dann in die Trockenöfen gebracht, die man allmählig bis 40° erwärmt. Bemerkt man beim Zerreiben der Masse zwischen den Fingern, dass sie keine Feuchtigkeit mehr enthält, so geht man zum eigentlichen Dörren über, welches nun, nach dieser Vorbereitung, ganz wie beim Getraidestärkmehl vorgenommen werden kann. Die Cylinder fassen gewöhnlich 20 Kilogr.; man füllt sie aber nicht ganz, damit der Inhalt beim Umdrehen in Bewegung gerathen kann. Jeweiliges Umrühren mit einem Spatel ist nöthig. Die Feuerung wird natürlich allmählig bis zum höchsten Puncte gesteigert.

Der bei dieser Zubereitung stattfindende Verlust an Kartoffelstärkmehl hängt von der Nüance ab, welche das Leiocom haben soll. Er beträgt für die schön braungelbe Nüance 16—18 pCt.

(Polyt. Centralbl. Nr. 62, 975.)

---

e) ***Analysen thierischer Substanzen. Zoochemie.***

Blasen- und Gallensteine.

De Koninck untersuchte mehrere Concremente, welche sich in den Organen der Harn- und Gallenblase, so wie in den Nieren gebildet hatten.

Digitized by Google

Ein Gallenstein war sowohl wegen seiner Grösse merkwürdig, als wegen der Art, wie er aus dem Körper herausgebracht wurde. Er scheint in der Galle eines Individuums entstanden zu seyn, welches seit 9 Jahren ein Geschwür in der rechten Seite hatte. Der Gallenstein scheint die Ursache dieses Geschwüres gewesen zu seyn, da nach dem Abgange des Steines auf natürlichem Wege, diese Person wieder vollkommen hergestellt war, und die Wunde vollkommen vernarbte.

Seine Farbe war olivengelb, etwas ins Weisse spielend. Er war leichter als Wasser; mitten durchgesägt schien er keinen besondern Kern zu haben um den er sich hätte bilden können. Der Kern war krystallinisch, seine Hülle, die aus gleicher Substanz bestand, aber nicht. Der grösste Durchmesser des Steines war 45 Millimeter, seine Dicke $21\frac{1}{2}$ Mm. und er wog 10,36 Gramme.

Seine Analyse ergab folgende Bestandtheile:

Cholesterin	94,95
Gelber Farbestoff der Galle	1,41
Kohlensaurer Kalk	1,00
Picromel	2,43
Flüchtiges Oel und Verlust	0,21
	100,00

Da diess die gewöhnliche Zusammensetzung der nach dem Tode aus Gallenorganen erhaltenen Steine ist, so unterliegt keinem Zweifel, dass der erwähnte Stein demselben Organe seinen Ursprung verdankt.

Ein Nierenstein von ungewöhnlicher Grösse, welcher 423 Gramme wog, und dessen spec. Gewicht 1,59 war, hatte die Eigenthümlichkeit in seiner Zusammensetzung keine Spur von Kalk zu enthalten, obgleich er $83\frac{1}{2}$ pCt.

Digitized by Google

phosphorsaure Bittererde-Ammoniak und auch phosphorsaures Natron enthielt. Er zerfiel allmählig zu Pulver, und gab beim Zerreiben einen Harngeruch.

(L'Institut 4me année. Nr. 177.)

Zusammensetzung der Eselsmilch.

Eugène Péligot hat diesen Körper, der weniger als Nahrungsmittel, denn als Arzneimittel von Schwindsüchtigen gebraucht wird, einer genauen Untersuchung unterworfen.

Das Verfahren, das Herr Péligot hierbei befolgte, erlaubte ihm mit ziemlicher Gewissheit die Menge der drei Haupt-Substanzen zu bestimmen. Die Mineralsalze, die sich nur in äusserst geringer Menge darin finden, liess er unberücksichtiget, da sie ausserdem keinen Einfluss auf die hierbei vorkommenden Erscheinungen haben.

Sein Verfahren ist folgendes: Man wiegt zuerst eine gewisse Quantität Milch ab, deren Dichtigkeit man schon vorher bestimmt hat, dampft sie in einem Sandbad gelinde ab, und setzt diess so lange fort, bis die Masse nicht mehr an Gewicht verliert, wodurch man die in der Milch enthaltene Menge Wasser und fester Substanzen erhält. Der trockene, gewöhnlich farblose Rückstand besteht wesentlich aus Butter, Käsestoff und Milchzucker, um diese drei Substanzen von einander zu trennen, und ihr Gewicht zu bestimmen, behandelt man sie mit einer

Digitized by Google

Mischung von Alkohol und Schwefeläther, welche alle fette Substanz daraus auflöst. Ist die Butter auf diese Weise abgeschieden, so trocknet man den ungelösten aus Käsestoff und Milchzucker bestehenden Rückstand sorgfältig, und der Unterschied zwischen seinem jetzigen und ursprünglichen Gewicht giebt die Menge Butter, die in der der Analyse unterworfenen Milch enthalten war; der Rückstand von Käsestoff und Milchzucker wird nun mit kaltem Wasser behandelt, wodurch bloss der Milchzucker aufgelöst wird; man trocknet und wiegt nun zum dritten Male den so erhaltenen Rückstand, der bloss aus Käsestoff besteht, und hat nun zugleich das Gewicht dieser Substanz, so wie das des Milchzuckers.

Die Dichtigkeit der Eselsmilch schwankt zwischen 1030 und 1035; das heisst, sie hat, wenn man die Dichtigkeit des Wassers zu 1000 annimmt, beinahe dieselbe, wie die Kuhmilch. Diess Resultat, das auf den ersten Anblick ungewöhnlich erscheint, erklärt sich in Folge der grossen Menge Butter, welche diese letzte Milch im Vergleich mit der ersteren enthält, und die bedeutend dazu beiträgt, ihre Dichtigkeit zu vermindern.

In Hinsicht ihrer Zusammensetzung unterscheidet sich die Eselsmilch durch die beträchtliche Menge Milchzucker, die sie enthält, bedeutend von den andern Milcharten. Nach einem aus sechszehn Analysen gezogenen Mittel, enthielten 100 Theile:

Butter	1,29
Milchzucker	6,29
Käsestoff	1,95
Feste Substanzen	9,53
Wasser	90,47
	100,00.

Man sieht hieraus, dass unter allen gebräuchlichen Milchsorten die Eselsmich diejenige ist, welche die wenigsten festen Bestandtheile enthält. Denn nach den Untersuchungen von Van Stiprian Luiscius, Bondt und Nieggenhofen enthält die Kuhmilch 15,25, die Ziegenmich 18,06, und die Frauenmilch 12,10 feste Bestandtheile.

(Nach dem Institute im Journ. f. pr. Chem. IX, 252.)

Ueber die im Blute enthaltenen Gase.

G. Magnus hat diese für die chemische Physiologie so sehr wichtige Frage von Neuem aufgenommen, und sie mit dem ihm eigenen Scharfsinn und Gründlichkeit sehr erfolgreich behandelt. Die Hauptfrage drehte sich um den folgenden Punct: wird die in der ausgeathmeten Luft enthaltene Kohlensäure in der Lunge gebildet und sogleich ausgeschieden, oder findet diese Kohlensäurebildung während des Ernährungsprozesses in dem Capillargefässsystem statt, so, dass das rückkehrende Venenblut dieselbe schon mit sich bringt, und diese nur durch die Berührung mit fremden Gasen (Sauerstoff und Stickstoff) nach dem Henry'schen Gesetze verdrängt wird.

Da bei den meisten Untersuchungen weder durch die Luftpumpe noch durch Erhitzen des Blutes Kohlensäure in demselben entdeckt werden konnte, so war man fast allgemein der Ansicht, dass die Kohlensäure erst in den Lungen erzeugt werde, und hielt die wenigen Angaben

Digitized by Google

von aufgefundener Kohlensäure um so viel mehr für unrichtig, als die beobachteten Quantitäten stets sehr gering waren.

Die letzten Versuche, Kohlensäure im Blute mittelst der Luftpumpe zu entdecken, sind von den Herren Gmelin, Mitscherlich und Tiedemann.[1]) Diese fingen Venen-Blut unter Quecksilber in einem Cylinder auf, ohne dass es mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen war. Diesen mit Blut gefüllten und mit Quecksilber gesperrten Cylinder brachten sie unter die Glocke der Luftpumpe. Beim Fortschaffen der Luft sank das Quecksilber in dem Cylinder und mit ihm das Blut, so dass ein luftleerer Raum über demselben entstand. Wenn sie darauf nach einiger Zeit das Quecksilber in dem Cylinder wieder aufsteigen liessen, so beobachteten sie keine Luft, und schlossen desshalb, dass das Venen-Blut keine freie Kohlensäure enthalte. Als sie indess denselben Versuch wiederholten, dem Blute aber etwas Essig beimischten, erhielten sie Kohlensäure, von welcher sie glaubten, dass sie an Natron gebunden im Blute enthalten sey.

Dagegen fanden Stevens und Hoffmann, dass das venöse Blut beim Schütteln mit Wasserstoffgas, Kohlensäure ausgebe, und J. Müller beobachtete, dass ein Frosch im reinen Wasserstoffgase eine nicht unbedeutende Menge Kohlensäure aushauche. Da hier durch ein ganz indifferentes Gas die Kohlensäure ausgeschieden wurde, so musste dieselbe schon fertig gebildet im Blute vorhanden seyn, und konnte nicht durch eine Oxydation in den Lun-

---

[1]) Poggendorff's Annalen, XXXI, 289.

gen gebildet werden. Um das Wahre aus diesen so widersprechenden Angaben herauszufinden, wiederholte der Verf. diese Versuche in der folgenden Art.

Das Wasserstoffgas wurde aus einem Gasometer durch eine Auflösung von kaustischem Kali geleitet. Um sicher zu seyn, dass hierdurch alle Kohlensäure dem Gase entzogen worden, ging dasselbe sodann durch Kalkwasser, das sich aber niemals trübte. Das so gereinigte Gas wurde durch das Blut geführt. Da diess bei dem Durchgange desselben bedeutend aufschäumte, so stand das Gefäss, in welchem es enthalten war, mit einem anderen weiteren Gefässe durch eine Glasröhre in Verbindung. In dieses wurde der Schaum durch das Gas übergeführt und abgesetzt. Hierdurch ward es möglich das Gas fortwährend durchzuleiten, und man brauchte nicht jedesmal zu warten bis der Schaum sich gesetzt hatte. Das Gas ging sodann durch Kalkwasser, das sich nach einiger Zeit stets bedeutend trübte.

Die meisten Versuche wurden mit Blut von gesunden Menschen angestellt, da man in Berlin leicht Personen findet, die sich für eine kleine Entschädigung Blut entziehen lassen. Es wurde in Glasgefässen aufgefangen, die etwa 100 Cubikcentimeter enthielten, und in die zuvor einige Glasstückchen eingebracht waren. Diese Gefässe wurden so nah als möglich gegen die geöffnete Ader gehalten, vollständig mit Blut gefüllt, und sogleich mit einem wohl passenden Kork verschlossen, und so lange geschüttelt, bis sich der Faserstoff abgeschieden hatte.

Sollte nun Wasserstoff durch ein so gefülltes Gefäss gehen, so wurde durch den oben beschriebenen Apparat, in welchem statt des mit Blut gefüllten Gefässes ein anderes leeres angebracht war, so lange Wasserstoff geleitet, bis man sich überzeugt hatte, dass alle atmosphärische

Digitized by Google

Luft ausgetrieben war. Dann wurde das leere Gefäss fortgenommen und an die Stelle desselben das mit Blut gefüllte gebracht. Da der Kork, welcher auf dem leeren Gefässe gewesen, auch auf dem mit Blut gefüllten passte, so war zu diesem Austausch nur ein Augenblick erforderlich. Es war also das Blut nur während dieses Augenblicks, und während sich das Gefäss voll Blut füllte, mit atmosphärischer Luft in Berührung, und während dieser Zeit konnte unmöglich die Menge von Kohlensäure gebildet seyn, welche durch das Wasserstoffgas abgeschieden wurde.

Um aber jedem Einwande zu begegnen, wurde derselbe Versuch auch mit Blut von einem Pferde angestellt, das durch eine, in die vena jugularis eingebrachte Röhre unter Quecksilber aufgefangen worden. Es lieferte dasselbe Resultat.

Auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmassregeln als beim Wasserstoff, hat der Verf. auch durch Stickstoff, Kohlensäure aus dem Blute erhalten; und da durch zwei so ganz verschiedene und indifferente Gasarten eben so Kohlensäure aus dem Blute abgeschieden wird, wie durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, so geht daraus hervor, dass die Kohlensäure *schon fertig gebildet in dem Blute enthalten ist, und nicht erst in den Lungen durch Oxydation erzeugt wird.*

Nun versuchte der Verf. die Kohlensäure auch durch die Luftpumpe auszuscheiden, und versah deshalb eins von den oben beschriebenen, mit Blut gefüllten Gefässen mit einem Kork, aus dem eine Glasröhre zunächst in ein anderes Gefäss führte, das zur Aufnahme des Schaums bestimmt war, während aus diesem eine Röhre in ein Gefäss mit Kalkwasser, und aus diesem wiederum eine Röhre zur Luftpumpe führte. Wurde nun die Luft aus

Digitized by Google

diesen Gefässen fortgeschafft, so zeigte sich anfangs keine Trübung, wenn aber das mit der Luftpumpe verbundene Barometer bis auf 1" gesunken war, so trübte sich das Kalkwasser nicht unbedeutend, zumal wenn das fernere Auspumpen nur langsam vorschritt.

Der Versuch, die Kohlensäure des Blutes durch den Liebig'schen Kaliapparat dem Gewichte nach zu bestimmen, gelang nur in einem einzigen Falle, indem sonst immer das Blut eher faul wurde, ehe es aufhörte CO_2 zu entwickeln. Nach mehreren Versuchen im Mittel glaubt der Verf. schliessen zu können, dass das Venen-Blut von Menschen wenigstens $^1/_5$ seines Volums an Kohlensäure enthalte. Ungefähr dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn statt Wasserstoffgas atmosphärische Luft hindurchgetrieben wurde. Der letzte Umstand scheint auch bestimmt zu beweisen, dass das Blut schon die in der Lunge ausgehauchte Kohlensäure bereits enthalte, indem sonst durch die Einwirkung atmosphärischer Luft, wenn wirklich die blosse Berührung damit Oxydation von Kohlenstoff veranlasste, die Menge der CO_2 vermehrt erscheinen müsste.

Um aber diese Ansicht noch vollkommen zu beweisen, schien es nothwendig, darzuthun, dass das arterielle Blut in der That Sauerstoff aufgenommen habe, während es Kohlensäure verloren, indem es auch hätte geschehen können, dass im Vacuum der Luftpumpe das doppelt kohlensaure Natron, welche Mitscherlich, Gmelin und Tiedemann im Blute annehmen, einen Theil Kohlensäure verloren hätte, da Rose bewiesen hat, dass allerdings Bicarbonate unter verändertem Drucke leicht Kohlensäure verlieren, und sogar nach des Verf. Versuchen bei gewöhnlichem Drucke das Wasserstoffgas einen Theil Kohlensäure frei macht. Die Nachweisung des

Sauerstoffs im arteriellen Blute hat aber ihre besondere Schwierigkeiten. Denn wenn nach den Gesetzen der Absorptionslehre auch Kohlensäure aus dem Blute durch Contact fremder Gasarten deplacirt wird, so muss immer noch ein Theil derselben darin verbleiben. Es ist dem Verf. jedoch gelungen, durch eine Reihe sehr sinnreicher Versuche nachzuweisen, dass wirklich Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff sich im venösen und arteriellen Blute befinden, jedoch im letzteren in andern Verhältnissen. Der Grund, warum die Kohlensäure so oft im Blute übersehen wurde, liegt besonders darin, dass das Blut beim Erhitzen coagulirt, und alsdann alle eingeschlossenen Gasarten vollkommen zurückhält, wie es auch absichtliche Versuche mit Eiweiss, welches mit CO_2 geschwängert war, bewiesen. Ausserdem wird die im Blute enthaltene Kohlensäure nicht eher im luftverdünnten Raume entwickelt, bis die Verdünnung auf 1 Zoll Quecksilber herunter gekommen ist. Es wurde nun ein Apparat construirt, dessen Construction ohne Zeichnung nicht leicht verständlich werden würde, der aber gestattete grössere Mengen Blutes im luftverdünnten Raume zu behandeln, und die entwickelten Gasarten im luftdichten Verschlusse von dem Blute selbst zu trennen. Die Kohlensäure wurde alsdann in einem Eudiometer mit Kali dem Volumen nach bestimmt. Ein Hauptvorzug des Apparates war der, dass man bei jeder Wiederholung der Verdünnung sehen konnte, ob noch eine Quantität Gas frei wurde. Um nur einige der Resultate ganz anzuführen, so gaben 123 Cub. Centimeter arteriellen Blutes von einem Pferde 9,8 Cub. C. Luft aus, und diese bestand aus 5,4 Kohlensäure, 1,9 Sauerstoff und 2,5 Stickstoff. 205 Cub. C. venöses Blut von demselben Pferde gaben 12,2 Luft, und diese bestand aus 8,8 Kohlensäure, 2,3 Sauerstoff, und 1,1 Stickstoff.

Es bleibt zu wünschen übrig, dass diese Resultate sämmtlich auf gleiches Maass reducirt gewesen wären, wie wir es mit den beiden Beispielen thun wollen. Vom venösen Blut wurden demnach 6 Volumprocente Luft, und vom arteriellen 7,8 Vol. pCt. erhalten. Diese Luft war nun selbst in 110 Theilen so zusammengesetzt:

	im arteriellen Blute		im venösen Blute
Kohlensäure . . .	55,1	— — —	72,1
Sauerstoff	19,3	— — —	18,9
Stickstoff	25,6	— — —	9,0.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass im venösen Blute die Kohlensäure bedeutend vorwiegt, und dass im arteriellen in Bezug auf den Sauerstoff bei weitem mehr Stickstoff vorhanden ist, als im venösen. Die Menge der erhaltenen Luft kann durchaus jener der enthaltenen gleichgestellt werden, denn sicherlich ist wegen Schwierigkeiten des Versuchs ein Theil Luft nicht entwickelt worden.

Die über das Verhältniss der ausgeathmeten Gasarten angestellten Versuche, so verschiedene Resultate sie auch geliefert, stimmen doch darüber überein, dass die Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs nahe dieselbe ist, als die der ausgehauchten Kohlensäure. Wenn man daher im Stande wäre, die ganze Menge der Luft zu erhalten, welche in dem Blute sich findet, so müsste man in dem arteriellen Blute genau so viel mehr Sauerstoff finden, als das venöse Blut weniger Kohlensäure enthält. Allein ein solches Resultat ist, wie gesagt, nur zu erwarten, wenn man die ganzen Quantitäten von Luft, welche in dem venösen und arteriellen Blute enthalten sind, mit einander vergleichen kann. Ist diess nicht der Fall, und hat man es nur mit der bei Aufhebung des Druckes zuerst entwichenen Luft zu thun, so ist man nicht im Stande,

Digitized by Google

aus dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile das Verhältniss zu beurtheilen, in welchem diese Bestandtheile sich in der ganzen im Blute enthaltenen Luftmenge befinden.

Es kann daher der Beweis nicht geführt werden, dass die ausgehauchte Kohlensäure durch eine entsprechende Menge von absorbirtem Sauerstoff ersetzt sey; allein die obigen Versuche beweisen zur Genüge, dass die Bildung der Kohlensäure nicht erst in den Lungen stattfindet; denn es könnten zwar, selbst wenn diess der Fall wäre, dennoch jene drei, in dem Blute nachgewiesenen Gasarten in demselben absorbirt enthalten seyn, da das Blut mit ihnen in den Lungen in Berührung gewesen. Allein sie müssten sich alsdann auch in demselben Verhältniss in beiden Blutarten vorfinden, da nach der Theorie des Athmens, nach welcher die Kohlensäure sich erst in den Lungen bildet, das arterielle Blut, bei seiner Umwandlung in venöses, weder irgend eine von jenen drei Gasarten aufnehmen noch abgeben würde. Da aber das Verhältniss der Kohlensäure zum Sauerstoff in beiden Blutarten nicht dasselbe ist, so kann die grössere Menge von Kohlensäure im venösen Blute nur davon herrühren, dass diese Gasart während des Kreislaufes entweder in dem Blute erzeugt, oder von ihm absorbirt wird. Diess geht unwiderlegbar aus diesen Versuchen hervor. Sehr wahrscheinlich wird es aus denselben, dass das eingeathmete Sauerstoffgas in den Lungen absorbirt und von dem Blute in dem Körper umhergeführt wird, so dass es in den sogenannten Capillargefässen zu einer Oxydation, und wahrscheinlich zu einer Kohlensäurebildung dient; denn so lange man nicht zeigen kann, dass die ausgehauchte Kohlensäure durch ein gleiches Volumen von absorbirtem Sauerstoff ersetzt ist, so bleibt es immer noch möglich, dass wenigstens ein Theil des eingeath-

meten Sauerstoffs sich chemisch mit dem Blute verbindet, ohne gerade in den Lungen Kohlensäure zu erzeugen.

Der Hauptgrund, warum man sonst die Kohlensäurebildung in die Lungen verlegte, nämlich die Nichtnachweisbarkeit derselben im Blute selbst, ist also weggefallen. Die Farbenveränderung aber allein kann nicht mehr als Hinderniss dieser Ansicht entgegen treten, da das Blut durch Behandeln mit Wasserstoff allein, also durch Verlust von CO_2, eine hellere Farbe annimmt, jedoch niemals die des arteriellen Blutes, so dass also auch der Aufnahme des Sauerstoffs ein Theil dieser Erscheinung zukommt.

Endlich hat der Verf., gestützt auf die zuverlässigsten Beobachtungen über diesen Gegenstand, durch Berechnung nachgewiesen, dass die im Blute aufgefundene Menge Kohlensäure auch vollkommen ausreiche, um daraus die beim Athmen abgegebene herzuleiten.

(Pogg. Annal. 40, 583.)

Generatio aequivoca.

Das Linné'sche omne vivum ex ovo ist noch immer den Anhängern der Generatio aequivoca, wornach aus einer freiwilligen Entmischung organischer, vollkommen keimloser Substanzen Organismen mit freiem Willen und einem Embryo von Intelligenz entstehen sollen, mit einigem Erfolge entgegengehalten worden und die Beweis-

Digitized by Google

führungen auf beiden Seiten liessen manches zu wünschen übrig. Ob nun die Keime derjenigen Veränderung, die sich bei längerem Stehen an der Luft durch Schimmel- und Infusorienbildung kund giebt, wirklich in der Luft schweben, oder ob auch diese Genese durch eine Luft eingeleitet werden könne, die durch gewisse chemische Agentien oder Glühung von jedem darin schwebenden Keime vollkommen befreit wäre, ist nun mit experimentaler Genauigkeit von 2 Seiten her geprüft worden.

Zunächst hat Fr. Schulze[1]) in Berlin in einer Flasche verschiedene Lösungen organischer Stoffe in Wasser durch Kochen von allen darin etwa vorhandenen keimfähigen Substanzen befreit, und noch während des Kochens zwei Liebig'sche Kohlensäureabsorptionsapparate daran befestigt, von denen einer mit Aetzkalilösung, der andere mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt war. Durch Ansaugen an einem derselben konnte in der Art ein Luftwechsel hervorgebracht werden, dass die eintretende Luft entweder durch Kali oder Schwefelsäure gehen musste, und auf diesem Wege alle Keime lebender Wesen zu verlieren. Die verschiedenen, so zugerichteten Apparate wurden vor dem Fenster der Wärme und dem Lichte während den Sommermonaten ausgesetzt. Zu gleicher Zeit wurden in offenen Gefässen dieselben Substanzen in ausgekochten Lösungen hingestellt und das Ergebniss abgewartet. Die Flüssigkeiten der offnen Gefässe enthielten schon am folgenden Tage Vibrionen und Monaden, denen sich gar bald grössere polygastrische Infusorien und sogar Räderthierchen zugesellten. Die

---

[1]) Pogg. Annal 39, 487.

in dem Apparate enthaltenen Flüssigkeiten enthielten aber nach dem Oeffnen nicht eine Spur von Infusorien, Conserven oder Schimmel; alles erschien aber sehr bald, nachdem der Apparat einige Zeit offen an der Luft gestanden hatte.

Im ähnlichen Sinne hat auch Schwann[1]) in Berlin den Luftwechsel zu den durch Auskochung von keimfähigen Substanzen befreiten Flüssigkeiten durch eine im Metallbade erhitzte Röhre geleitet, und ebenfalls hier bemerkt, dass selbst nach längerer Zeit weder Schimmel- noch Infusorienbildung statt fand. Für die Gegner der generatio aequivoca sind diese Versuche allerdings günstig, und führen ganz einfach zu der Erklärung, dass selbst die zur organischen Fäulniss geneigtesten Substanzen nicht faulen, wenn ihnen nicht von aussen die Anregung durch Keime hinzu kommt, die in den erwähnten Versuchen durch chemische Stoffe und Erwärmung zerstört worden sind. Alsdann muss diese Art von Selbstentmischung, die mit Bildung von niederen Organismen begleitet ist, so erklärt werden, dass diese Keime, indem sie sich entwickeln und auf Kosten der organischen Substanz ernähren, eine solche Zersetzung in dieser hervorbringen, wodurch die Phänomene der Fäulniss entstehen: eine Ansicht, für die auch der Umstand spricht, dass gerade diejenigen Stoffe, welche für Infusorien und Schimmel nachweissbar starke Gifte sind, z. B. Arsenik oder Sublimat, auch am besten die Fäulniss verhüten, und dass diejenigen Stoffe, die nur für Infusorien Gifte sind, z. B. *Extractum Nucis vomicae spirituosum*, und nicht für den Schimmel: alle Erscheinungen,

---

[1]) Pogg. Annal. 41, 184.

unter denen sich die mit Infusorienbildung verbundene Fäulniss kund giebt, namentlich den Schwefelwasserstoffgeruch verhindern, und blos die Reihe von Erscheinungen gestatten, welche der mit Schimmelbildung verbundenen Fäulniss angehören.

Diese Untersuchung steht in sehr naher Beziehung mit den Erscheinungen der Weingährung, wobei, nach den Versuchen von Gay-Lussac, Zutritt von Sauerstoff zur ersten Einleitung nothwendig seyn soll. Es ist nun die Frage, ob es der Sauerstoff ist, oder die in atmosphärischer Luft enthaltenen anderweitigen Substanzen, welche hierbei thätig sind. Die über diesen Gegenstand angestellten Versuche, wobei ausgeglühte Luft zu einem erhitzten Gemenge von Hefe und Zucker gelassen wurde, gaben zweideutige, wenigstens nicht übereinstimmende Resultate. Als Endresultat seiner Untersuchungen zieht der Verfasser folgende Schlüsse:

1) Eine gekochte organische Substanz, oder eine gekochte, vorher gährungsfähige Flüssigkeit geräth nicht in Fäulniss, resp. in Gährung, wenn auch hinlänglicher Zutritt von atmosphärischer Luft, die aber ausgeglüht worden ist, stattfindet.

2) Zur Fäulniss wie zur Gährung, überhaupt zu Prozessen, wobei neue Thiere oder Pflanzen zum Vorschein kommen, muss entweder ungekochte organische Substanz da seyn, oder nicht ausgeglühte atmosphärische Luft zugeführt werden.

3) In ausgepresstem Traubensaft tritt die sichtbare Gasentwickelung als Zeichen der Gährung ein, bald nachdem die ersten Exemplare eines eigenthümlichen Fadenpilzes, den man Zuckerpilz nennen könnte, sichtbar geworden sind. Während der

Digitized by Google

Dauer der Gährung wachsen diese Pflanzen und vermehren sich der Zahl nach.

4) Wird Ferment, welches schon gebildete Pflanzen enthält, in eine Zuckerauflösung gebracht, so treten die Erscheinungen der Gährung sehr bald ein, viel schneller, als wenn sich diese Pflanzen erst bilden müssen.

5) Gifte, die nur für Infusorien, nicht für niedere Pflanzen tödtlich sind *(Extr. Nucis vomic. spir.)*, hindern die Erscheinungen, welche die mit Infusorienentwicklung verbundene Fäulniss charakterisiren, nicht die Weingährung und die Fäulniss mit Schimmelbildung; Gifte, die für Thiere und Pflanzen tödtlich sind (Arsenik) hindern die Fäulniss sowohl als die Weingährung.

---

f) *Analytische Chemie.*

Entdeckung kleiner Antheile von Schwefel in Pflanzen.

Die gewöhnliche Methode Pflanzen auf einen Schwefelgehalt, der nicht in schwefelsauren Salzen enthalten ist, zu prüfen besteht darin, dass man die Pflanzen mit Wasser destillirte, und die übergehende Flüssigkeit mit Blei- oder Silbersalzen prüfte. Es ist jedoch hiermit nicht die Frage beantwortet, ob nicht der Schwefel in

Digitized by Google

Verbindungen enthalten seyn könne, aus denen er nicht durch die beschriebene Methode als Schwefelwasserstoff ausgeschieden wird.

Creuzburg hat nun eine Methode angegeben, welche frei ist von dem Zweifel, der eben erhoben wurde, indem sie den Schwefel aus jeder Verbindung, ausser mit Sauerstoff, die auch hier nicht zur Sprache kommen kann, ausscheidet. Die Pflanze wird zu diesem Zwecke mit verdünnter Aetzkaliflüssigkeit in einer Tubulatretorte digerirt, und alsdann die daraus erhaltene Flüssigkeit in der folgenden Art geprüft. Man imprägnirt einen Streifen Filtrirpapier mit essigsaurem Bleioxyd, und bestreicht ihn nachher mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, wodurch eine Fällung von kohlensaurem Bleioxyde entsteht.

Während dieses präparirte Bleipapier in dem Gefässe, welches die Aetzkaliflüssigkeit enthält, aufgehangen ist, wird verdünnte Schwefelsäure durch eine Glasröhre, oder auch ohne diese hinzugegossen, und nach kurzer Zeit die Wirkung auf das Reactionspapier schon wahrgenommen. Eine gelinde Erwärmung der Flüssigkeit würde auch Minima von Schwefelwasserstoffgas, die in der Flüssigkeit absorbirt bleiben könnten, frei machen und entdecken lassen.

Man hat schon früher Papier, welches mit einem Breie von Wismuthoxyd und Gummi bestrichen war, zu ähnlichen Versuchen angewendet; allein die vorliegende Methode, das Bleipapier darzustellen, scheint den Vorzug zu verdienen, indem das Bleisalz nicht davon abgewischt werden kann, weil es in den Fasern des Papiers gefällt worden ist.

Das Bleipapier ist wohl als ein immer vorräthiges Reagenz in einem chemischen Laboratorium ebenso aufzustellen, wie das Lackmuspapier. Man würde es alsdann

Digitized by Google

wohl in der Art darstellen, dass man das mit Bleizucker imprägnirte Papier trocknet, dann in eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt, und nachher mit destillirtem Wasser auslaugt. Das in den Poren des Filters gefällte kohlensaure Blei wird dadurch zwar blos gelegt, kann aber doch nicht losgewaschen werden.

Dieses Papier hat von dem durch Aufstreichen von kohlensaurem Bleioxyde erhaltenen den Vortheil, dass es in einer Flüssigkeit kein Pulver fallen lassen kann. Ist die Flüssigkeit sauer, so kann man die Reaction im Dampfe derselben machen, da nun das Schwefelwasserstoffgas frei ist; ist sie alkalisch so kann man das Papier eintauchen, ohne eine Verunreinigung durch Blei befürchten zu müssen.

(Buchner's Repert. 58, 63.)

Fällungen durch Schwefelmetalle.

Anthon hat über das Verhalten von Schwefelmetallen gegen andere Metallsalze Untersuchungen angestellt und gefunden, dass hierbei die Schwefelmetalle, ebenso wie bereits mehrere Oxyde angewendet sind, andere Metalle durch Zersetzung ausfällen, indem sie sich alsdann ihrerseits auflösen. Er verspricht sich davon Anwendungen in der practischen Chemie. Bringt man z. B. Schwefelblei in salpetersaures Silberoxyd, so entsteht Schwefelsilber und salpetersaures Blei. Im allgemeinen nimmt die Verwandtschaft zum Schwefel zu, wie sie zum

Digitized by

Sauerstoff abnimmt, so dass, von der stärksten Verwandtschaft ausgehend, ungefähr folgende Reihenfolge statt findet: Silber, Kupfer, Blei, Cerium, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan.

Demnach fällt Schwefelmangan alle anderen Salze, während Schwefelsilber keines fällt. Ebenso wird bei Fällungen gemischter Lösungen wohl zuerst Schwefelsilber niederfallen.

(Journal f. pract. Chem. X, 353.)

Trennung der Bittererde von der Kalk- und Thonerde.

Anthon empfiehlt das einfach wolframsaure Natron zu der eben erwähnten Scheidung. Die Lösungen der Bittererdesalze, wenn sie nicht zu concentrirt sind, werden vom wolframsauren Natron nicht verändert, während die Kalk- und Thonerdesalze vollkommen gefällt werden. Weder ein geringer Ueberschuss an Säure noch an Ammoniak verhindert die Fällung des Kalksalzes. Gegenwart von zu viel freier Säure kann Wolframsäurehydrat bilden.

Auch die neutralen Thonerdesalze werden durch die wolframsauren Alkalien gefällt; auf den Niederschlag hat Salmiak keinen Einfluss. Freie Weinsteinsäure verhindert die Fällung, Kleesäure aber nicht.

Ob diese Methode, von der noch keine numerische Prüfung vorliegt, die bekannten verdrängen, oder ihnen nur zur Seite gesetzt werden kann, möchte fernern Prüfungen vorbehalten bleiben.

Digitized by Google

Bestimmung des Ammoniaks.

Anthon bestimmt das Ammoniak quantitativ in der Art, dass er es durch Kochen mit Aetzkali austreibt, und in Alkohol auffängt. Er neutralisirt nun die Flüssigkeit vollkommen mit Schwefelsäure, wobei sich schwefelsaures Ammoniak, welches in Alkohol unlöslich ist, ausscheidet. Es wird gesammelt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

(Journ. f. pract. Chem. X, 356.)

Trennung des Manganoxyds und Zinkoxyds.

W. Richter empfiehlt zur Trennung dieser beiden Körper, dieselbe in salpetersaure Salze zu verwandeln, das Salzgemisch durch anhaltende Erhitzung zu zersetzen und die zurückbleibenden Oxyde mit concentrirter Essigsäure zu behandeln, in welcher sich, nach des Verfassers Versuchen, das Zinkoxyd mit vollständiger Zurücklassung des Manganoxyds auflöst. Zur Prüfung dieser Methode wurden verschiedene Versuche angestellt, welche dieselbe vollkommen bewährten.

Die erhitzte Masse zeigte ein vollkommen schwarz metallisch glänzendes Ansehen, zumal wo die Masse mit dem Tiegel in unmittelbarer Berührung gestanden hatte. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt vom Tiegel losgestossen, möglichst fein gerieben und mehrere Stunden mit concentrirter Essigsäure kalt behandelt. Nach drei

Digitized by Google

Extractionen gab die Flüssigkeit, mit kohlensaurem Natron keinen Niederschlag mehr, und schien demnach alles Zinkoxyd aufgelöst zu haben. Die Zinkauflösung zeigte sich vollkommen frei von Manganoxydsalz, und ebenso gab das Manganoxyd vor dem Löthrohr auf Kohle geglüht nicht die geringste Spur von einem weissen Beschlage, was auch dessen Reinheit von Zinkoxyd beweist.

Auch wenn das Mangansalz nur ein Minimum war, gelang die Trennung vollständig. Die Farbe der geglühten Masse war alsdann nur dunkel umbrafarbig und nicht schwarz.

(Journ. f. pract. Chem. IX, 159.)

Prüfung der Blausäure und der blausäurehaltigen Wasser.

Duflos giebt zu diesem Zwecke eine Methode an, die sich auf das Gay-Lussac'sche Princip, das Fällungsmittel statt des zu fällenden Körpers zu bestimmen, gründet, und die in der That vor den bisherigen Methoden, das Berlinerblau oder das Cyansilber und Quecksilber zu bestimmen, den Vorzug einer expediteren und bequemeren Anwendung hat.

Die Reagenzmittel sind eine genau bereitete Auflösung von krystallisirtem salpetersaurem Silber (oder ganz weissem und reinem Höllenstein), und zwar $6^1/_2$ Th. in $94^1/_2$ Wasser, und ebenso eine genau bereitete Auflö-

Digitized by Google

sung von $2\frac{1}{4}$ Th. geglühtem Kochsalz in $97\frac{3}{4}$ Th. reinem Wasser.

Die Blausäure wird nun zunächst in der folgenden Art geprüft. Man wiegt 100 Gran in einem Zweiunzenglase ab, welches mit einem gut schliessenden Glasstöpsel versehen ist, und worin sich bereits $\frac{1}{2}$ Unze reines Wasser befindet; man fügt dann in Portionen unter jedesmaligem Umschütteln so lange von der erwähnten Silberauflösung hinzu, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden, oder eine neue Portion des Fällungsmittels keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Für jede 100 Gran der dazu verbrauchten Silberlösung ist ein Gran wasserleerer Blausäure anzunehmen.

Das Bittermandelwasser wird auf ähnliche Weise eigeprüft, nur mit dem Unterschiede, dass man sogleich genen Ueberschuss von der Silberlösung zusetzt, und nach dem Abscheiden des Cyansilbers durch die Kochsalzlösung direct die Menge des nicht gefällten, also indirect die des gefällten Silbers bestimmt. Man wiegt 1000 Grane von dem Wasser ab, setzt 1 Drachme Ammoniak zu, schüttelt um und fügt genau gewogene 250 Grane der obigen Silberlösung hinzu, und übersättigt nach dem Umrütteln schwach mit reiner Salpetersäure; man filtrirt und fällt nun vorsichtig mit jener Kochsalzauflösung, die man vorher genau abtarirt hat, das Silber heraus. Es ist bekannt, dass das heftige Umschütteln des Gemenges die schnelle Absonderung des Chlorsilbers wesentlich befördert. Die Kochsalzlösung, die verbraucht worden, entspricht einer gleichen Menge der Silberlösung, man zieht also die gebrauchte Menge der Kochsalzlösung von der angewendeten von 250 Gran ab, und erhält alsdann die Menge der vom blausäurehaltigen Wasser zersetzten Silberlösung, wovon der 100ste Theil als wasserleere

Blausäure angenommen wird. Die Berechnung der anzuwendenden Solutionen geht aus ihrem Zwecke hervor.

Die Silbersolution soll $^1/_{100}$ wasserleerer Blausäure entsprechen; sie muss also in 100 Th. so viel Silbersalpeter enthalten als 1 Th. wasserleere Blausäure entspricht; demnach hat man: Atomgew. der Blausäure zum Atomgew. des Silbersalpeters = 1 : 6 $^1/_4$; und die Kochsalzlösung muss in 100 Th. eine Menge von Kochsalz enthalten, die sich zu 6 $^1/_4$ verhält, wie das Atom des Silbersalpeters zu jenem des Chlornatriums, weil sich eine gleiche Anzahl von Atomen zersetzt.

(Ph. Centralbl. 1837, Nr. 56.)

Trennung des Kobalt- und Nickeloxydes von Eisen und den Säuren des Arseniks.

Th. Scheerer, Hüttenmeister auf einem Blaufarbenwerke in Norwegen, hat über diesen Gegenstand eine Abhandlung mitgetheilt, welche die gründlichsten Kenntnisse in der analytischen Chemie, so wie einen sehr richtigen Takt bekundet.

Es giebt hauptsächlich zwei Methoden, um Eisenoxyd von Kobalt zu trennen. Die eine derselben, durch kaustisches Ammoniak, ist jedoch unvollkommen, da das auf diese Weise abgeschiedene Eisenoxyd stets eine nicht unbedeutende Menge Kobaltoxyd enthält, wovon man sich leicht durch das Löthrohr überzeugen kann. Die andere Methode, bei welcher die Trennung durch bern-

steinsaures Ammoniak bewirkt wird, welches man zur neutralisirten Auflösung der beiden Metalloxyde setzt, ist, obgleich genau, doch schwierig, zeitraubend und kostbar. Bei wiederholten Untersuchungen von Kobaltschlichten auf ihren Kobaltgehalt, war es daher wünschenswerth eine andere Trennungsart aufzufinden, welche Kürze und Billigkeit mit der erforderlichen Genauigkeit verbände. Das Resultat von mehreren in dieser Absicht angestellten Versuchen ist in dem Folgenden beschrieben.

Beide Oxyde müssen, damit diese Methode angewandt werden kann, entweder in Schwefel- oder Salzsäure, oder in einer Mischung von beiden aufgelöst seyn; die Gegenwart der Salpetersäure muss dagegen vermieden werden. Man fügt darauf, unter fleissigem Umrühren, so lange kaustisches Kali zur sauern Auflösung, bis diese auf ein blaues Lackmuspapier nur schwach sauer reagirt. Diess ist der Fall, wenn das Papier beim auffallenden Licht eine kaum erkennbare Röthe zeigt, gegen das Licht gehalten aber deutlich violett gefärbt erscheint. Um diesen Neutralisationspunct nicht zu überschreiten, muss man natürlich zuletzt ein verdünntes kaustisches Kali anwenden. Sollte man gleichwohl zu viel Kali angewendet haben (dass sich keine saure Reaction mehr zeigt), so braucht man nur so viel Schwefel- oder Salzsäure zuzusetzen, bis sich, nach einigem Umrühren, die saure Reaction von Neuem zeigt, nicht aber den ganzen Niederschlag wieder aufzulösen.

Bei dieser theilweisen Sättigung wird das Eisenoxyd als basisch schwefelsaures oder salzsaures niedergeschlagen, je nachdem beide Oxyde in der einen oder andern Säure aufgelöst gewesen waren. Die saure Reaction dient hierbei als Zeichen, dass noch nicht

Digitized by

alles Eisensalz zersetzt worden ist, indem das neutrale schwefelsaure oder salzsaure Kobaltoxyd durchaus keine Einwirkung auf das Lackmuspapier ausübt.

Ist die Neutralisation bis zu dem erwähnten Grad gebracht, welches in einer halben Stunde geschehen kann, so enthält die Auflösung nur noch einen kleinen Theil Eisenoxyd, während keine Spur von Kobaltoxyd mitgefällt ist. Um nun auch diese letzte Quantität des ersteren wegzuschaffen, wird die Auflösung mit Wasser verdünnt, und darauf, sammt dem darin befindlichen Niederschlage, bis zum Kochen erhitzt. Da diess am bequemsten in einer Porcellanschale geschehen kann, so ist es gut, wenn man schon die vorhergehende Sättigung in einer solchen vornimmt. Das Kochen braucht nicht fortgesetzt zu werden, da schon beim Eintreten des Kochpunctes jene letzte kleine Menge des Eisenoxydes als basisches Salz gefällt wird. Man filtrirt nun die kochendheisse Solution, und wäscht das basische Eisensalz mit kochendem Wasser aus. Aus dem Filtrirten fällt man das Kobaltoxyd auf die bekannte Weise durch kaustisches Kali. Um nun auch das Eisenoxyd als solches bestimmen zu können, übergiesst man es auf dem Filtrum mit kaustichem Ammoniak, wodurch es, nach erfolgter Auswaschung, von jeder Spur von Schwefel- oder Salzsäure befreit wird.

Die Gegenwart der Salpetersäure muss darum bei dieser Trennungsart vermieden werden, weil das sich hierbei bildende basisch salpetersaure Eisenoxyd etwas auflöslich in reinem Wasser ist, und selbst in solchem, welches nur wenige Salztheile enthält, also beim Auswaschen theilweise durch das Filtrum gehen würde. Basisches Chloreisen ist zwar ebenfalls in reinem Wasser löslich, allein nicht in dem Grade, als wie das sal-

Digitized by Google

petersaure Salz. Sobald man nur das Auswaschen einigermassen beschleunigt, glückt die Trennung vollkommen. Will man jedoch völlig sicher gehen, so ist es anzurathen, entweder bloss Schwefelsäure anzuwenden, oder die saure, mit Schwefelsäure versetzte Lösung so lange einzudampfen, bis sich Dämpfe von Schwefelsäure zeigen. Geschieht die Neutralisation mit Ammoniak, anstatt mit kaustischem Kali, so glüht die Trennung ebenfalls; allein man kann das Kobaltsalz, wegen der Gegenwart des Ammoniaks, dann nicht durch Kali niederschlagen, und muss die viel umständlichere Methode mit Schwefelammonium anwenden. Die Neutralisation mit Ammoniak ist also nicht vortheilhaft.

Das Eisenoxyd wurde auf Kobaltoxyd durch das Löthrohr probirt, die Kobaltauflösung auf Eisengehalt durch Zusatz von Salmiak und Ammoniak, wobei kein Niederschlag entstehen durfte. Selbst Galläpfeltinctur schlug nicht mehr an.

Ueberdenkt man diese Trennungsmethode näher, so sieht man leicht, dass dieselbe keine mathematische Genauigkeit haben kann. Könnte man nämlich bei der beschriebenen Sättigung den vollkommenen Neutralisationspunct erreichen, so würde in diesem Fall alles Eisenoxyd gefällt und alles Kobaltoxyd aufgelöst seyn. Um sich aber zu versichern, dass man diesen Punct nicht überschreitet, d. h. dass man kein Kobaltoxyd fällt, muss die Reaction der Auflösung zuletzt noch in einem möglichst geringen Grade sauer seyn. Diejenige Quantität von Eisenoxyd, welche dann noch aufgelöst ist, ist höchst unbedeutend, und wird es noch mehr, indem durch das Kochen der verdünnten Auflösung der *bei weitem grössere* Theil desselben niedergeschlagen wird. Dieser Theil ist um so grösser, je mehr die Auflösung verdünnt worden ist.

Digitized by Google

Die Trennung der Arsenik- oder arsenigen Säure vom Kobaltoxyd, deren der Verf. sich bediente, ist hauptsächlich nur anwendbar, wenn es allein gilt, reines Kobaltoxyd zu erhalten, nicht aber die Quantität der einen der genannten Säuren und die des Eisenoxydes zu bestimmen. Dieselbe geschieht zugleich bei der oben beschriebenen Neutralisation, indem, wenn Arsenik- oder arsenige Säure in der Auflösung ist, nicht allein basisch schwefelsaures oder salzsaures Eisenoxyd, sondern auch arseniksaures oder arsenigsaures Eisenoxyd gefällt wird. Nur ist hierbei zu erinnern, dass die Auflösung eines Kobaltminerals oder Kobaltschlichtes, häufig mehr von einer jener Säuren enthält, als erforderlich ist, um mit dem Eisenoxyd eine Verbindung einzugehen. Man sieht diess daran, dass bei der ersten Hinzufügung von Kali kein dunkelbrauner, sondern ein lichter Niederschlag entsteht, in welchem Falle man so lange schwefelsaures oder salzsaures Eisenoxyd zur Auflösung fügt, bis das erstere stattfindet. Achtet man nicht hierauf, so wird der durch Neutralisation hervorgebrachte Niederschlag kobalthaltig.

Der kürzeste Weg nun, besonders im Grossen, reines Kobaltoxyd zu bereiten, ist unläugbar der, welchen Liebig angegeben hat; doch hat es dem Verf. nicht glücken wollen, durch diese Methode ein genaues, *analytisches* Resultat zu erhalten. Bei einem schwachen Hitzgrad ist das erhaltene Kobaltoxyd stets eisenhaltig, und bei einem stärkeren werden beide Oxyde unrein. Man kann aber, selbst wenn es sich um analytische Reinheit handelt, dennoch die Zusammenschmelzung mit saurem schwefelsaurem Kali anwenden, wenn man nur die saure Auflösung dieser Masse mit kaustischem oder selbst kohlensaurem Kali neutralisirt.

Digitized by Google

Ganz auf gleiche Weise, wie die Trennung des Kobaltoxydes vom Eisenoxyde, der Arsenik- und arsenigen Säure hier beschrieben wurde, kann die Trennung des Nickeloxydes und Manganoxyduls von letzteren drei Substanzen geschehen. Besonders die Abscheidung des Nickeloxydes und Manganoxyduls ist für die analytische Chemie von Wichtigkeit.

Um das Nickeloxyd vom Eisenoxyd zu trennen, bedient man sich gewöhnlich der Methode mit kaustischem Ammoniak, wobei man jedoch stets ein nickelhaltiges Eisenoxyd erhält. Mit bernsteinsaurem Ammoniak glückt die Trennung noch weniger. Wendet man dagegen die beschriebene Methode an, so erhält man ein völlig nickelfreies Eisenoxyd, und ein Nickeloxyd, bei dem man die Gegenwart des Eisenoxyds nicht durch Galläpfeltinctur nachweisen kann. Eben so befriedigend ist das Resultat, welches man beim Manganoxydul erhält. Nur einige Male erhielt der Verf. ein Eisenoxyd, welches, mit Salpeter und Soda auf dem Platinblech geschmolzen, eine kaum bemerkbare Bläue zeigte, was wahrscheinlich von einem mangelhaften Auswaschen herrührte.

Bei der quantitativen Bestimmung des Kobaltoxyds muss dasselbe zuerst mit Wasserstoffgas reducirt werden. Denselben Zweck soll man erreichen, wenn man das Oxyd mit einer gewogenen Menge sauren phosphorsauren Natrons zusammenschmilzt. Man erhält diesen Körper, indem man das phosphorsaure Natronammoniak in einem verschlossenen Platintiegel vollkommen ausglüht, bis es nichts mehr an Gewicht verliert. Dieses ist der Fall, wenn keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Man nimmt ungefähr davon das Fünffache von dem Gewicht des mit Hyperoxyd vermischten Kobaltoxyds, bringt beide vermischt in ein kleines fingerhutförmiges Gläschen, etwa

den Boden eines Probirgläschens, und erhitzt darin so lange über der doppeltziehenden Weingeistlampe, bis keine Entwicklung von Gas (Sauerstoff) mehr stattfindet. Nach dem Erkalten wiegt man die zusammengeschmolzene Masse, und ihr Uebergewicht über das des doppelt phosphorsauren Natrons giebt die Menge des Kobaltoxyds.

Diese Methode ist expediter, und nach Angabe des Verf. auch zuverlässiger, als die Reduction mit Wasserstoffgas, indem hierbei oft ein kleiner Theil des Oxyds der Reduction entgeht.

(Pogg. Ann. 42, 104.)

Prüfung der Runkelrüben auf Zuckergehalt.

Oberbergcommissär Brande zu Hannover hat im Interesse der vaterländischen Industrie die in Hannover vielfach gezogenen Runkelrüben auf den Zuckergehalt untersucht, um aus diesen Resultaten auf den muthmasslichen Erfolg einer erweiterten Zuckerrübencultur schliessen zu können. Er gründet den Gang seiner Untersuchung auf die von Pelouze ermittelte Thatsache, dass der in der Rübe enthaltene Zucker, welcher der Weingährung fähig ist, ganz und gar der mit dem Rohrzucker identische krystallisirbare Zucker sey. Der Gang der Pelouze'schen Untersuchung beruhte bekanntlich darauf, dass derselbe die entwickelte Kohlensäure dem Volum nach bestimmte, welche sich bei der von einem Uebermaass an Hefe eingeleiteten Weingährung bildete. Brande bestimmte nun statt der Kohlensäure den gebildeten Weingeist, indem er denselben durch Destillation aus

der gegohrenen Flüssigkeit trennte, und aus der Menge des Destillats und seinem spec. Gewichte die absolute Menge des wasserfreien Alkohols bestimmte, und daraus rückwärts auf den Zucker nach stöchiometrischen Principien schloss. Es wurde im Allgemeinen das folgende Verfahren beobachtet. Zwölf Unzen des frisch gepressten Safts wurden, mit einem Löffel voll Hefe gemengt, in einer Caraffine von 2 Quart Inhalt, deren Mündung halb gesperrt wurde, bei 20 bis 25° Reaumur der Gährung, die nach 12 Stunden stets völlig beendigt war, überlassen. Nachdem die Caraffine die Nacht hindurch an einem kühlen Orte gestanden hatte, wurde die Flüssigkeit am folgenden Morgen abfiltrirt, das Filtrum mit etwas Wasser nachgewaschen, und das Durchgelaufene der Destillation unterworfen, wobei etwa die Hälfte abgezogen wurde. Nachdem das gewogene Destillat einen Tag über gestanden hatte, wurde das specifische Gewicht desselben, unter erforderlicher Berücksichtigung der Temperatur, durch directe Wägung bestimmt, und darnach, mit Hülfe der Anleitung von Tralles, die absolute Gewichtsmenge des erzeugten Alkohols berechnet. Zur Destillation diente ein kleiner Apparat von Zinn, durch dessen Einrichtung Verluste möglichst vermieden werden konnten. Bei einem Gegenversuche, in welchem eine Flüssigkeit von einem geringen bekannten Alkoholgehalte einer ähnlich geleiteten Destillation unterworfen wurde, fand sich die ursprüngliche Alkoholmenge ohne merklichen Verlust in dem Destillate wieder.

Bei der Berechnung des Zuckers nach der Menge des gefundenen Alkohols wurde angenommen, dass 100 Gewichtstheile des krystallisirten Rohrzuckers 42,45 Gewichtstheile Kohlenstoff; 100 Gewichtstheile Alkohols davon 52,65 Gewichtstheile enthalten. Wird hierauf

jene Erfahrung angewendet, nach welcher in der Gährung ²/₃ des Kohlenstoffs des vergohrenen Zuckers in dem gebildeten Alkohol wiedergefunden werden, so folgt, dass 100 Gewichtstheile Zucker 53,3 Gewichtstheile an Alkohol produciren, oder auch, dass 100 Gewichtstheile Alkohol aus 187,5 Gewichtstheilen Zucker hervorgehen. Die Menge des in unseren Versuchen gefundenen Alkohols, multiplicirt mit 1,875, giebt also den Zuckergehalt in 12 Unzen des Safts, und weiter den procentischen Gehalt.

Der Gehalt der Rüben an Zucker stellte sich bei diesen Versuchen sehr ungleich heraus. Pelouze bestimmte ihn als pCt. der Rüben, unser Verfasser aber nach pCt. des Saftes, was jedoch im Ganzen wenig Unterschied macht, da die Rüben an 97 pCt. Saft enthalten sollen. Bei der kräftigsten Pressung werden jedoch nur 80 pCt. Saft gewonnen. Pelouze fand den Zuckergehalt zwischen 5 bis 10 pCt., und im Mittel 8 pCt. Die vorliegenden Versuche ergeben in vielen Fällen nur 2 bis 5 pCt., und in den günstigsten 7 bis 8 pCt. Ohne Zweifel wird durch bessere Erfahrungen in der Cultur, Aussaat guter Samen dasselbe Resultat, wie in Frankreich erlangt werden können. Mit dem Zuckergehalt nimmt zwar das spec. Gewicht zu, aber nicht nothwendig umgekehrt, denn es giebt noch andere Stoffe, welche darauf influiren, ohne Zucker zu seyn. In dieser Beziehung kann oft ein leichterer Saft einem schwereren vorzuziehen seyn, weil sich bei gleichem Zuckergehalt der Zucker um so leichter ausscheidet, je weniger er von fremden Substanzen umhüllt ist.

(Mittheilg. des Gew.-Ver. v. Hannover. 8 Lief.)

Ueber die quantitative Untersuchung mehrerer Mehlarten;

von *Hünefeld.*

Der Zweck dieser Untersuchung ist die Aufstellung eines zuverlässigern Verfahrens in diesem unsichern Felde der polizeilichen und technischen Chemie.

Die auf ihre näheren Bestandtheile zu untersuchenden Mehlsorten werden zuerst vollkommen ausgetrocknet. Das Austrocknen geschieht auf einem flachen blechernen Gefässe, welches auf dem siedenden Wasser schwimmt; es ist also eine andere Form des gewöhnlichen Wasserbades; jedoch bleibt es jedem Chemiker frei gestellt, die ihm zu Gebote stehenden Austrocknungsapparate mit und ohne Luftzug zu gebrauchen.

5 bis 8 Loth von so ausgetrocknetem Mehle werden mit etwa eben so viel grobem Glaspulver, oder ähnlichen Quarzstückchen in ein Extractionsgefäss gethan, dann dasselbe gewogen, und nun mit Weingeistdämpfen von 70 bis 80 pCt. Weingeist so lange behandelt, bis der Weingeist ganz klar abtröpfelt. Diese Operation geschieht in einem kleinen Deplacirungsapparate, aus einer 1 bis 2 Fuss langen und 1 Zoll weiten Glasröhre, worin sich die Substanzen befinden, und wo von oben der Dampf der ausziehenden Flüssigkeit darauf gesetzt wird, um die Flüssigkeit nach unten zu verdrängen.

In unserm besondern Falle fängt ein im kalten Wasser stehendes Gefäss die ablaufende Flüssigkeit auf, und

Digitized by Google

es wird so lange mit dem Einströmen von Dämpfen fortgefahren, bis die ablaufende Flüssigkeit verdampft keinen Fleck mehr hinterlässt. Das ausgelaugte Pulver wird nun getrocknet und gewogen, und der Gewichtsverlust ist nun der Pflanzenleim, Zucker und Dextrin; mit einem Worte, das weingeistige Extract des Mehles. Es bleiben zurück: Eiweiss im geronnenen Zustande, Pflanzenfaser (Kleie) und das Amylon. Die fernere Untersuchung des weingeistigen Extractes bietet wenig Interesse. Der amylonische Rückstand fühlt sich zwischen den Fingern fast wie Stärke an, jedoch wegen eines kleinen Rückfalles an Kleber noch etwas backender; man sieht aber daraus, dass es gerade der Kleber ist, welcher das Mehl unter dem Drucke der Hand zusammenhaltend macht. Je feuchter das Mehl liegt und je mehr Kleber es enthielt, desto mehr besitzt es diese Eigenschaft. Das Amylum wird aus dem Rückstande auf die bekannte Weise durch Auskneten in einem Läppchen von Leinen gewonnen, gesammelt, getrocknet und gewogen.

Richtet man seine Aufmerksamkeit nur auf den Amylongehalt, so ist der Versuch in einigen Stunden abgemacht.

(Journ. f. pr. Chem. IX, 21.)

Digitized by Google

C) Mineralogie.

Aetzender Kalk in der Natur vorkommend; beobachtet von Dr. *von Holger*.

In dem Wiener Becken sind regelmässige Thonschichten, welche ein gewisses Lagerungsverhältniss behaupten. Diese Thonarten lösen sich zum Theil mit Aufbrausen in Säuren auf, enthalten also Kalk und sind demnach mit Thonmergel gemischt. Mit destillirtem Wasser geschlemmt, geben sie ein Schlemmwasser, welches rothes Lackmuspapier bläuet, auf der Oberfläche ein irisirendes Kalkhäutchen ziehet, und mit kleesauren Salzen den bekannten Niederschlag hervorbringt. Der Gehalt an reinem Kalke mag von 1 bis 2 pCt. steigen. Das Vorkommen dieses Stoffes in der Natur ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

(Baumgartner's Zeitschrift, IV., 308.)

Diaspor.

Dufrenoy untersuchte von neuem den Diaspor, dem man bisher für eine Verbindung von Wasser, Thonerde und Eisenoxyd hielt, und fand, dass der Eisengehalt dem Fossile eigentlich nicht angehöre, indem er durch Salzsäure ausgezogen werden kann; eben so wenig der Kieselsäuregehalt, welcher sich in Gestalt kleiner quarziger Theile darin zerstreut findet. Nach der Analyse fand er das Sauerstoffverhältniss des Was-

Digitized by

sers zu dem der Thonerde wie 2 : 5, während es früher Gmelin zu 1 : 3 (also 2 : 6) berechnet hatte. Der Eisenoxydgehalt wurde 5 pCt. gefunden.

Vauquelin hatte 3, und Children beinahe 8 pCt. gefunden.

(Annal. des mines. X., 577.)

Nephelin in Sachsen.

Gumbrecht fand bei der Stadt Lobau in Sachsen ein krystallinisch körniges Gestein aus Nephelin, Augit und Magneteisen, das den grössten Theil des Lobauer Berges bildet. An mehreren Puncten des Berges schien der Nephelin vorherrschend, das Magneteisen aber untergeordnet. Der Nephelin wurde leicht erkannt durch seine Krystallform (6 seitige Säule, die sich im durchschlagenen Handstück quer als Sechseck, und der Länge nach als Rechteck darstellt), durch sein Undurchsichtigwerden in Salpetersäure, durch das Gelatiniren in Salzsäure, und durch die dem Feldspath gleichkommende Härte.

Wir machen auf das ganz ähnliche Vorkommen dieses Gesteines im Dolerit vom Katzenbuckel bei Eberbach am Neckar aufmerksam. Auch hier tritt der Nephelin nur stellenweise hervor, so dass man oft stundenlang suchen muss, ehe man die geringste Spur Nephelin findet, bis man an die Localitäten gelangt, wo er vorwaltet.

(Pogg. Ann. 42, 174.)

Digitized by Google

Der Holmit, eine neue Mineralspecies; von *Th. Thompson.*

Dieses Mineral ist aus Warwick im Staate New-York, von den Ufern des Hudson gebracht worden. Da es entschieden neu erscheint, so hat Hr. Thompson den Namen Holmit vorgeschlagen zu Ehren des Dr. Holmes, von dem er eine bedeutende Anzahl neuer und merkwürdiger Stufen aus Canada, und den vereinigten Staaten erhalten hat.

Die Farbe ist dunkelbraun ins röthliche, der Glanz halb metallisch, die Textur blättrig, mit einem einzigen deutlichen Blätterdurchgang, wornach sich spalten lässt. Die durch Spalten erhaltenen Blättchen sind elastisch wie Glimmer, doch kann man sie nicht so dünn darstellen. Er besitzt den 6ten Härtegrad, und sein spec. Gewicht ist 3,098. Vor dem Löthrohr verliert er seine Farbe und wird dunkel; von kohlensaurem Natron wird er nicht verändert. Mit Borax schmilzt er, und giebt ein durchsichtiges farbloses Glas, welches ein Kieselscelett enthält. Phosphorsalz gab dieselbe Reaction, ausgenommen, dass das Korn in der Reductionsflamme eine gelb grünliche Färbung annimmt. Die Analyse hat folgende Zusammensetzung ergeben:

	In 100 Th.	Sauerstoffgehalt.
Kieselerde	19,35	9,68
Thonerde	44,75	19,88
Zirconerde	2,05	0,54
Eisenoxyd	4,80	0,96
Manganoxyd	1,35	0,30
Kalk	11,45	3,27
Bittererde	9,05	3,62
Wasser	4,55	4,04
Flussäure	0,90	0,72
	98,25	

Digitized by Google

Nimmt man an, dass die Flusssäure als Flussspath vorhanden war, so bleibt der Sauerstoff des Kalkes 2,55. Der Sauerstoffgehalt der Basen ist alsdann 27,85, während der der Kieselerde 9,68 beträgt, also genau $^1/_3$ des ersteren.

Die Verbindung enthält also Drittel-Silicate und nicht Trisilicate, wie es im Institut heisst, welches in der Kieselerde den 3fachen Sauerstoffgehalt voraussetzen würde. Die mineralogische Formel, worin die kleinen Ziffern den relativen Sauerstoffgehalt bedeuten, wäre demnach

$$11Al_3\,S + 2Mg_3\,S + 1^1/_2\,Ca_3\,S + \left\{\begin{matrix}Zn\\ f\\ mn\end{matrix}\right\}_3 S + 2Aq$$

(L'Institut, 1837, 184.)

K a o l i n.

Berthier hat eine sehr ausführliche Abhandlung über die Kaoline, die zur Porcellanfabrikation angewendet werden, mitgetheilt, und nachgewiesen, dass dieselben nicht immer dieselbe Zusammensetzung haben. Er hält es für wahrscheinlich, dass die Mineralien, welchen sie ihre Entstehung verdanken, bei ihrer Zersetzung Producte liefern, die verschieden sind, je nach den Umständen, unter denen dieselbe erfolgte. Um über die Entstehungsweise des Kaolins einen Schluss ziehen zu können, prüfte er, neben dem Verhalten des Kaolins, auch das angränzender verwandter Substanzen gegen Reagentien. Er

Digitized by Google

fand, dass der Halloyit durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure sich gänzlich zersetzt, und alle Kieselerde zurück bleibt. Ein Thon aus dem Siegen'schen, der in seiner Zusammensetzung mit dem Kaolin von Limoges fast ganz überein kam, zersetzte sich auf dieselbe Weise, ebenfalls ohne Lösung der Kieselerde. Aber auch die Wacke aus jener Gegend wird vollständig von Schwefelsäure zerlegt.

Es scheint demnach, dass die Thonarten im Allgemeinen durch conc. Schwefelsäure zersetzt werden, und, was ferner beobachtet wurde, dass sie sich in ihrem 20fachen Gewichte kaustischen Kali's auf nassem Wege lösen. Bis zum Verlust des Wassers erhitzt, verlieren diese Substanzen nicht ihre chemischen Eigenschaften, geglüht aber werden sie unangreifbar gegen Säuren und Alkalien. Wird ein Thon mit einer unzureichenden Menge Kali behandelt, so gelatinirt der ausgewaschene Rückstand mit Säuren; man ersieht daraus, dass bei der Einwirkung von Alkalien sich zuerst ein Doppelsilicat von Thonerde und Alkali bildet und dieses sich nun nach der Menge des überschüssigen Alkalis löst oder nicht. Verschiedene abweichende Gemenge von Kaolin und Kali zeigten dasselbe, dass sich also auf trocknem Wege ein solches höheres Silicat der Thonerde und des Alkalis bilden könne, welches alsdann im freien Kali löslich ist. Der Kaolin im Silbertiegel mit dem 3fachen Gewichte kohlensauren Natrons geglüht, wird nicht aufgeschlossen, wohl aber bei Weissglühhitze im Platintiegel mit Aufbrausen. Durch abwechselnde Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Kali scheidet man etwa im Kaolin vorhandene fremde Substanzen leicht ab, die dieser Behandlung nicht weichen. So gab ein solcher Kaolin von Limoges eine gewisse Menge eines steinigen

Pulvers aus, das sich als Feldspath verhielt, und demnach die Ansicht bekräftigt, dass dieser Kaolin ein Gemenge von zersetztem und unzersetztem Feldspathe ist. Ein anderer Kaolin von Allier gab deutliche Blättchen von unzersetztem Feldspath.

Der Kaolin von Ellbogen in Böhmen, womit die Hrn. Haidinger ihre Porcellanfabrik betreiben, hinterlässt Körner von amorphem Milchquarz. In andern Kaolinen war Albit und Spodumen vorhanden. Die bis jetzt analysirten Kaoline werden mit Recht den Thonarten analog gehalten.

(Ann. de Chim. et d. Phys. Bd. 60. Juli 1836.)

Edwardsit, ein neues Mineral.

Prof. Schepherd in Südcarolina hat zuerst dieses Mineral beschrieben. Der Name ist von dem Gouverneur Edwards in jener Provinz hergeleitet. Der Zusammensetzung nach stellt das Fossil hauptsächlich ein basisches Ceroxydul-Sesquiphosphat dar. Seine Analyse ergab:

Ceroxydul	56,53
Phosphorsäure	26,66
Zirkonerde	7,77
Thonerde	4,44
Kieselerde	3,33
Eisenoxydul, Beryllerde, Bittererde, Verlust	1,17
	100,00.

Die Grundform der Krystalle ist ein rhombisches Prisma; der Glanz glasglänzend bis Diamantglanz; die Farbe hyacinthroth, der Strich weiss, das spec. Gewicht 4,2 bis 4,6.

Vor dem Löthrohr in dünnen Stücken erhitzt verliert das Mineral seine Farbe, wird perlgrau und schmilzt sehr schwer an den Kanten zu einem durchsichtigen Glase. Mit Borax wird es weiss und löst sich allmählig auf. Gepulvert wird es von Königswasser leicht angegriffen. Die Krystalle sind selten über $^1/_3$ Zoll lang und $^1/_6$ Zoll breit. Der Edwardsit kommt mit Buchholzit im Gneis vor, in Norwich (Nordamerika) und Connecticut.

(Sillim. Americ. Journ. 32, 162.)

Halloyit aus Oberschlesien.

Prof. Glocker hat die Untersuchung des in Oberschlesien vor einigen Jahren aufgefundenen, mit dem Lütticher Fossile gleiches Namens übereinkommenden Halloyits theils veranlasst, theils selbst ausgeführt.

Die von Hrn. Apotheker Oswald in Oels vorgenommene Analyse ergab folgende chemische Zusammensetzung:

Kieselerde	40,250
Thonerde	35,000
Wasser	24,250
Bittererde	0,250
Mangan, eine Spur, Verlust	0,250.

Das Fossil lässt sich unmittelbar in Salzsäure auflösen; die Analyse findet alsdann nach bekannten sehr einfachen Methoden statt. Die Uebereinstimmung mit Berthier's Untersuchung des gleichen Fossils ist bedeutend; dieser erhielt:

Kieselerde . .	39,3
Thonerde . . .	34,0
Wasser	26,5.

Der oberschlesische Halloyit kommt in zwei verschiedenen Cohäsionsformen vor: compact, in derben Stücken von flachmuschlichem Bruch und opalartigem Ansehen, zwischen Kalkspath und Gypshärte stehend, oder locker, von feinerdigem unebenem Bruch, zerbrechlich nur Talkhärte besitzend. Beide Varietäten lassen sich leicht schaben und schneiden, die compacte selbst leichter als Speckstein. Das spec. Gewicht ist 1,97 bis 2,01; die Farbe weiss, richtet sich nach dem Grade der Durchsichtigkeit. Die compacte Varietät ist an den Kanten durchscheinend, schimmernd, wachsglänzend, die erdige ist völlig undurchsichtig, abfärbend, bei Anhauchen einen thonigen Geruch gebend, der aber beim festen fast ganz verschwindet. Der Luft längere Zeit ausgesetzt kann die durchscheinende Eigenschaft der Kanten ganz verloren gehen und die erdige Consistenz eintreten. Hängt schwach an der Lippe. Im Wasser zerfällt er in kleinere Stückchen, die sich aber nicht ferner auflösen, sondern nur etwas durchsichtiger werden. Vor dem Löthrohr schmilzt er nicht. In warmer Salzsäure löst er sich sogleich zu einer gleichförmigen Gallerte. In einer Glasröhre erhitzt, giebt er sein Wasser ab. Im feingeriebenen Zustande mit Weingeist angerührt, soll er zum Poliren von Messing gebraucht werden können. In mineralogi-

scher Beziehung ist er mit dem Allophan, Kollyrit und Steinmark verwandt, während er in rein chemischer mehr und minder davon abweicht.

(Journ. f. pr. Chem. 12, 173.)

Zinnkies.

Kudernatsch untersuchte noch einmal den Cornwaller Zinnkies, von dem schon Klaproth eine Analyse gegeben hatte. Es wurde natürlich jetzt die Analyse nach der Rose'schen Methode vorgenommen, wobei wie bekannt, die electronegativen Chloride, welche alle flüchtig sind, von den positivern in einem Strome von trocknem Chlorgase geschieden werden. Die Analyse ergab unmittelbar:

Schwefel . . .	29,64
Zinn . . . . ,	25,55
Kupfer	29,39
Eisen	12,44
Zink	1,77
Bergart	2,02

welches sich genau an die Klaproth'sche Analyse anschliesst. Es berechnet sich daraus die Formel:

$$(2Fe\,S + Sn\,S_2) + (Cu_4\,S_2 + Sn\,S_2),$$

welche ein Doppel-Schwefelsalz aus zinnschwefligem Schwefelkupfer darstellt. Das erste Glied der Formel muss als das basischere betrachet werden.

(Pogg. Annal. 39, 146.)

Ueber den Berthierit von Bräunsdorf bei Freiberg;

von *Rammelsberg* in Berlin.

Vor mehreren Jahren entdeckte Berthier in der Auvergne ein dem gewöhnlichen Grauspiessglanzerz sehr ähnliches Fossil, von welchem in diesen Annalen Bd. XIV, S. 95 Kenntniss mitgetheilt ist. Es liess sich seiner Zusammensetzung nach als eine Verbindung von 3 At. Schwefeleisen mit 2 Atomen Schwefelantimon ($3Fe\ S + 2Sb_2\ S_3$) betrachten und erhielt von Haidinger den Namen Berthierit. Auch von den 2 anderen, später von Berthier entdeckten, diesem nahe stehenden Fossilien, ist am oben angeführten Orte die Rede gewesen.

Nun ist in der Grube „Neue Hoffnung Gottes" zu Bräunsdorf bei Freiberg von Breithaupt ein Fossil entdeckt worden, welches mit dem Berthierit sehr übereinzustimmen schien. Das deutsche Fossil enthält ausser einer kleinen Menge Zink auch etwas Mangan, welches sich vor dem Löthrohr entdecken lässt.

Der Gang der Analyse ergab sich aus der vermutheten Zusammensetzung mit Leichtigkeit. Das gepulverte Mineral wurde in Königswasser aufgelöst, wobei der eingemengte Quarz zurückblieb. Der ausgesonderte Schwefel wurde von der Flüssigkeit getrennt; diese mit Chlorbaryum zur Abscheidung der gebildeten Schwefelsäure versetzt, und, nach Entfernung des Barytüberschusses mittest Schwefelsäure, das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Der Schwefelgehalt des getrockneten und gewogenen Niederschlags

Digitized by Google

wurde, durch Oxydation desselben mit Königswasser u. s. w. ermittelt, und die Quantität des Antimons dadurch indirect gefunden. Eisen, Zink und Mangan wurden aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, durch Ammoniumsulfhydrat gefällt, in Königswasser aufgelöst, und aus der mit Ammoniak genau gesättigten Auflösung das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak entfernt, worauf Zink und Mangan wiederum in Schwefelmetalle, hierauf in schwefelsaure Salze verwandelt und durch kaustisches Kali (annähernd) getrennt wurden.

I.

Antimon	54,338	nimmt auf: Schwefel	20,520 =	75,358	Sb_2S_3
Eisen .	11,965	. . .	7,096 =	19,061	FeS
Mangan	0,456	. . .	0,265 =	0,721	MnS
Zink	Spuren		27,881	94,140.	
Schwefel	30,575				
	97,734.				

II.

Antimon	54,700	nimmt auf: Schwefel	20,467 =	75,168	Sb_2S_3
Eisen .	11,432	. . .	6,780 =	18,212	FeS
Mangan	2,544	. . .	1,479 =	4,023	MnS
Zink . .	0,737	. . .	0,367 =	1,104	ZnS
Schwefel	31,326		29,093	88,507.	
	100,739.				

In einem dritten Versuch ergaben sich 12,348 pCt. Eisen.

Betrachtet man Zink und Mangan als das Eisen zum Theil ersetzend, so sieht man, dass die Schwefelmengen, welche diese Metalle zur Bildung der angegebenen Schwefelungsstufen bedürfen, sich zu der im Schwefelantimon befindlichen fast wie 1 : 3 verhalten, und es geht daraus die Formel

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{l} FeS \\ MnS \\ ZnS \end{array}\right\} Sb_2S_3$$

hervor. Berechnet man dieselbe so, dass Zink und Mangan wegfallen (Fe Sb), so erhält man in 100 Theilen:

Antimon . .	58,507	= 2 At.
Eisen	12,305	= 1 »
Schwefel . .	29,188	= 4 »
	100	

Der Berthierit von Bräunsdorf ist folglich mit dem von Anglar identisch.

Neues Antimonerz aus Lappland.

Thaulow aus Christiania hat ein neues Antimonerz untersucht, welches anfangs für Jamesonit gehalten wurde, sich aber bei genauerer Untersuchung dennoch davon unterschied. Vor dem Löthrohr qualificirte es sich als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelblei. In diesem Sinne wurde die Analyse mit trockenem Chlorgase, nach bekannten Verfahrungsarten, vorgenommen. Obgleich die Verbindung nicht gepulvert angewendet wurde, so war die Einwirkung dennoch so intensiv, dass die ganze Zersetzung ohne Anwendung äusserer Wärme vor sich ging. Erst nach geschehener Zersetzung wurden die flüchtigen Chloride durch eine Weingeistflamme weggetrieben. Das Chorblei wurde in Wasser gelöst, wobei eine geringe Menge Kieselsäure zurückblieb, dann mit

kleesaurem Ammoniak gefällt, und der Niederschlag durch Glühen an der Luft in Oxyd verwandelt. Der ausgeschiedene Schwefel wurde in einem Becherglase ausgewaschen und in einem Platintiegel gewogen, welche Methode der Anwendung gleichschwerer oder 2mal gewogener Filter vorzuziehen ist. Die Antimonbestimmung geschah durch Schwefelwasserstoff und ferneres Verfahren nach Rose.

Durch die Analyse wurde gefunden:

Schwefel . . .	18,86
Antimon . . .	24,60
Blei	55,57
	99,03

Diesen Mengen entspricht die chemische Formel

$$3\ PbS + Sb_2\ S_3$$

so dass also Säure und Base gleiche Mengen Schwefel enthalten.

(Pogg. Annal. 41, 216.)

Silberkupferglanz von Rudelstadt in Schlesien.

Sander untersuchte einen von G. Rose in Schlesien entdeckten Silberkupferglanz. Dieses Fossil war bis jetzt nur derb am Altai gefunden worden.

Das Auflösen geschah mit Salpetersäure, wobei der Schwefel theils als solcher, theils als Schwefelsäure durch Baryt gefällt erhalten wurde. Das Silber wurde darauf

Digitized by Google

mit Salzsäure, und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und nachherige Oxydation und Fällung als Oxyd bestimmt. Die Resultate der Analyse sind:

Schwefel . . .	15,92
Silber	52,71
Kupfer	30,95
Eisen	0,24
	99,82

woraus sich mit Schärfe die Zusammensetzung aus gleichen Atomen Schwefelkupfer und Schwefelsilber ($Cu_2 S + AgS$) ergiebt.

(Pogg. Annal. 40, 313.)

Das Quecksilberbranderz von Idria;

von *Ant. Schroetter,* Professor in Graetz.

Der Verfasser hat die Zusammensetzung des Minerals näher untersucht, worin Dumas den von demselben besonders unterschiedenen und mit dem Namen Idrialin[1]) bezeichneten Kohlenwasserstoff zuerst entdeckt hat. Das Mineral selbst heisst Branderz, oder auch Idrialit, welche Bezeichnung man nicht mit dem eben genannten Namen verwechseln darf. Der Idrialit kommt meistens nur in dünnen Schichten vor, eingelagert in Schiefer. Merkwürdig ist sein Verhalten gegen die Wärme. In einer Glasröhre erhitzt schmilzt es schon bei 250° bis 300° C.; es bilden sich hierbei irisirende Schuppen, die sich bald an den kälteren Theil der Röhre ansetzen. Später entwickelt sich ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff,

---

[1]) Vgl. diese Annalen, V, 46.

Schwefel und Quecksilberkügelchen bedecken den kälteren Theil der Röhre. Während der ganzen Operation entweicht ölbildendes Gas mit Grubengas vermischt. Es bleibt eine glänzende Kohle zurück.

Lässt man erkalten, nachdem sich die Flitterchen ausgeschieden haben, so bleibt die ganze Oberfläche mit weissen Schüppchen bedeckt, die übrigens durchaus nicht krystallinisch sind.

Der Idrialit ist keine chemische Verbindung, sondern nur eine Gemenge von Zinnober, Idrialin und unorganischen Stoffen, welche man durch Verbrennen desselben an freier Luft zurückbehält; letztere bestehen aus Kieselerde beinahe zur Hälfte, Eisenoxyd, Thonerde und einer bedeutenden Menge Gyps. Das Eisenoxyd war als Schwefeleisen darin enthalten, welches stellenweise leicht verwittert, also Einmengungen von einfach Schwefeleisen enthält. Man leitet von dessen Anwesenheit auch die Grubenbrände von Idria ab. Ausser dem Zinnober ist noch etwas unverbundener Schwefel darin, dagegen aber weder Sauerstoff noch Stickstoff.

Die Analyse bot mehrere Schwierigkeiten dar.

Das Fossil wurde in Königswasser aufgelöst, wobei sich ein eigenthümlich veränderter Kohlenwasserstoff als braunes Pulver abschied. Die Schwefelsäure, die dadurch entstand, wurde mit Baryt bestimmt, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, gelöst und mit Zinnchlorür zersetzt, die übrigen unorganischen Beimengungen nach bekannten Methoden getrennt.

Die noch unreine Kieselerde wurde mit Essiggeist von jener Kohlenwasserstoffverbindung befreit und geglüht. Nach Vertheilung des Schwefels auf den Zinnober, Eisen und Gyps blieb noch ein Ueberschuss von Schwefel, welcher sich im freien Zustande darin befinden musste.

Digitized by Google

Es liess sich auch mit Schwefelkohlenstoff und Aether ausziehen, aber nicht bestimmen.

Als Endresultat stellte sich heraus, dass der Idrialit nichts als Idrialin ist, mit zufälligen wechselnden Beimischungen. Die untersuchte Probe gab $31\frac{1}{2}$ pCt. Idrialin, $68\frac{1}{3}$ pCt. Zinnober und circa 1 bis $1\frac{1}{2}$ pCt. fremder Beimischungen. Der Idrialit ist in chemischer Beziehung nichts als eine sauerstofflose Steinkohle, weshalb er bei der Destillation weder Theer noch Wasser ausgiebt, sondern nur Idrialin, welches jedoch erst bei einer Temperatur flüchtig ist, bei der es schon theilweise zerstört wird.

Die Bestimmung des Idrialins durch Extraction gelang nicht vollständig, indem immer noch Reste mit Zinnober vermischt blieben; es wurden die mannigfaltigsten Lösungsmittel, wie Naphtha, Terpenthinöl, Aether, Weingeist, Essiggeist, Kreosot etc., ohne Erfolg angewendet. In 3 Fällen wurden übereinstimmend 23 pCt. Idrialin ausgezogen, während doch 31 pCt. darin enthalten sind. Wahrscheinlich wirkt hier der sehr fein vertheilte Zinnober durch Flächenanziehung, welche Kraft häufig mit der chemischen Affinität in einen siegreichen Conflict geräth.

Die Elementaranalyse des Idrialins gab genau dieselben Resultate, wie sie von Dumas erhalten wurden, nämlich in 100 Theilen:

94,8 Kohlenstoff
5,2 Wasserstoff,

wesshalb dieser Gegenstand ziemlich erledigt erscheint. Ueber die Eigenschaften des Idrialins verweisen wir auf die oben citirte Stelle in diesen Annalen.

(Baumgartner's Zeitschrift, IV, 5.)

Digitized by Google

D) Miscellen.

Eisenproduction.

α) Hochofenbetrieb.

Wir haben im vorigen Jahresberichte eine Zusammenstellung der wichtigsten neueren Erfahrungen im Gebiete der Eisenhüttenkunde versucht, welcher die Aufmerksamkeit zu Theil wurde, in mehrere andere Zeitschriften aufgenommen zu werden. Es verdient dieser Gegenstand eine fernere Beachtung, da die Wissenschaft und das Leben gleiches Interesse an seiner Vervollkommung nehmen. Am Hochofen selbst sind keine bedeutenden Veränderungen vorgenommen worden. Die Gebläse mit heisser Luft finden immer noch mehr Eingang. Ihre practische Ausführung lässt noch vieles zu wünschen übrig, indem bei immer glühenden Röhren doch öfter kaum 200° R. erreicht werden. Man hat vielfach mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass die Formen zu sehr von der hohen Gluth angegriffen werden; die sogenannten Wasserformen, die durch durchströmendes kaltes Wasser abgekühlt werden, haben zu viel von der erstrebten Wirkung der heissen Luft auf; man hat neuerdings versucht, eine mildere Abkühlung der Form durch einen circulirenden kalten Luftstrom hervorzubringen, und zwar mit Erfolg, indem dadurch zugleich das Ausbrennen der Form, so wie die zu grosse Abkühlung vermieden werden. Dem Gestell hat man nicht unzweckmässig, um die todten Ecken zu vermeiden eine 6eckige oder 8eckige Gestalt gegeben.

Die wesentlichsten Bestrebungen waren darauf gerichtet, Brennmaterial zu ersparen, oder wohlfeileres Brennmaterial zu verwenden. In dieser Beziehung wer-

Digitized by Google

den in England schon fast allgemein keine Coaks, sondern nur natürliche Steinkohle angewendet. Man erspart dabei die Verkohlung, so wie den Verlust von Brennstoffen, welche dabei entweichen. Alle Steinkohlen eignen sich jedoch nicht dazu, sowohl wegen zu reichlich bei gemengter Schwefelkiese, als auch wegen zu grossen Wasserstoffgehaltes, wodurch sie (die Backkohlen) bei einer gewissen Hitze schmelzen und von der Last der Erze erdrückt werden. Besonders werden die schweren Sand- und Sinterkohlen dazu verwendet, welche wenig Asche hinterlassen. England, was mit einem solchen Reichthum von Steinkohlen an Qualität und Quantität gesegnet ist, erndtet vorzugsweise die Früchte dieser Entdeckung. Auf dem Continent stellt sich die Frage der Oeconomie grösstentheils auf Ersparung von Holzkohlen, oder zweckmässigere Verwendung des rohen Holzes. Seit Einführung der heissen Gebläse hat man keine andere Ersparung von Holzkohlen mehr ausfindig machen können, und man ist demnach auf die andere Rücksicht hingewiesen. Wir haben schon an der oben angeführten Stelle der Einführung des halbverkohlten Holzes, oder der sogenannten rothen Kohle, *Charbon roux*, durch Houzeau-Muiron gedacht. Die Erfahrung hat nun ferner über die Zweckmässigkeit dieses Verfahrens gelehrt. Die meisten Hüttenleute sind jedoch gleich von vorn herein diesem Verfahren nicht hold gewesen, sondern haben sich sehr stark über die Unmöglichkeit der Ausführung ausgesprochen. Allein hier führen keine halbe Maassregeln zum Ziele, und alle gelegentlich angestellte Versuche, die, um keine Kosten zu veranlassen, den gestellten Bedingungen nicht genügten, sind durchaus nicht geeignet, einer Sache von so hoher Wichtigkeit den Stab zu brechen. Dies hat sich jedoch durch die Mehrheit der Stim-

Digitized by Google

men als wirklich herausgestellt, dass ein Zuschlag von (sogar $^1/_6$) ganz unverkohltem oder vorher nur aus getrocknetem Holze den Gang des Hochofens bedeutend störe, und Resultate herbeiführte, welche die Verwerfung der Methode unmittelbar zur Folge hatten. Die aufgeführten Beispiele aus Nordamerika zeigen aber an sich schon ein sehr unbedeutendes Resultat, und waren, wegen anderer Verhältnisse, auf unsere Zustände nicht überall anwendbar.

Offenbar waren die durch Austreibung des Wassers, (als solches schon vorhanden, und welches aus seinen Bestandtheilen aus dem Holze gebildet wird) hervorgebrachte Abkühlung, so wie die verminderte reducirende Kraft der brennbaren Gasarten in einer wasserhaltigen Atmosphäre die Hauptursache, welche dieses ungünstige Resultat herbeiführten, und es musste ein Verfahren wünschenswerth erscheinen, wodurch man das Holz ohne grosse Kosten in einem solchen Grade verkohlen könne, dass nur das Wasser und die sauerstoffhaltigen Gasarten entfernt, der grösstmögliche Theil des Kohlenstoffs nebst vielem Wasserstoff zurückbehalten würden. Dieses leistet nun gerade die Erfindung von Houzeau-Muiron, zu welcher er erst durch grosse Opfer und viele Versuche gelangte. Dieselbe wurde seitdem auf vielen Hochöfen in Frankreich eingeführt, so dass die darüber sprechenden Zeugen schon eine ansehnliche Stimme führen. Die Hauptsache besteht darin, das Holz in verschlossenen Apparaten, mit Hülfe der nichts kostenden Gichtflamme, unvollständig zu verkohlen. Man erhält aus derselben Menge Holz mehr als die doppelte Kohlenausbeute, wie früher, und verbraucht von diesen Kohlen dem Maasse nach im Hochofen nicht mehr, im Frischfeuer aber weniger als von gewöhnlichen Kohlen. Die Verkohlungs-

Digitized by

öfen sind aus eisernen Platten zusammengesetzt, von etwa einem Kubikmeter Inhalt, und werden allseitig von der Gichtflamme umspült. Wenn diese Oefen gerade das Maass einer Gicht haben, so erspart man hierbei das Messen der Kohlen. Die Zulassung der Gichtflamme wird durch ein Register gesteuert. Dass Holz muss vorher in 5 bis 6 Zoll lange Stücke zersägt werden, welches am zweckmässigsten mit einer Kreissäge geschieht, die durch Wasser- oder Dampfkrampft getrieben wird. Ungleich dicke Stücke, so wie hartes und weiches Holz werden getrennt behandelt. Aus der Beschaffenheit des hervorgehenden Dampfes erkennt man den Gang der Verkohlung, wird er sehr hell, weisslich und riecht stechend, dann ist die Verkohlung zu Ende. Diese Zeichen erlernen sich bald in der Praxis. Die Verkohlung dauert zwei bis vier Stunden; eine zu kurze Dauer zeigt zu grosse Hitze an, welche allemal nachtheilig auf die Menge und Eigenschaften der Kohlen wirkt. Man muss dann den Zutritt der Gichtflamme beschränken. Das Product muss schwarz, oder dunkelbraun im innern und äussern, leicht pulverisirbar und durchaus gleichförmig seyn. Nur an dem kältesten Orte des Ofens liegen einige unvollkommen verkohlte Stücke. Das Ausleeren geschieht durck Harken oder Krücken in die Löschkasten (*étouffoirs*). Fängt die Kohle dabei Feuer, so besprengt man sie mit Wasser und schliesst den Kasten schnell zu.

Die erzeugte Kohle ist, wie man schon aus den angegebenen Eigenschaften sieht, von der gewöhnlichen sehr verschieden, sie beträgt dem Gewichte nach 58, dem Volum nach 68 pCt. des angewendeten Holzes, also dem Gewicht nach mehr als das doppelte, von dem bei der gewöhnlichen Verkohlungsart erhaltenen. Sie enthält 53 $^1/_2$ pCt. reinen Kohlenstoff, also im Ganzen 31 pCt.

von den 36 pCt., welche im Holze im Mittel vorhanden sind. Ausserdem enthält sie noch viel Wasserstoff, welcher ihre erhitzenden und reducirenden Eigenschaften sehr vermehrt. Sie ist auch weniger hygroscopisch, als die gewöhnliche Kohle. Bei der Einführung der neuen Kohle ist keine Aenderung im Baue und Gange des Ofens nöthig, kalte und heisse Luft gestatten eben so gut die Anwendung der neuen Methode. Der Gang des Ofens verbessert sich aber sehr durch die Anwendung dieser Kohlen, was besonders dann hervortritt, wenn man zu der ältern Methode zurück zu kehren versucht. Die Temperatur ist höher wie sonst; man muss aber die Pressung des Windes etwas steigern. Die Gichtflamme schien sich etwas zu vermindern. Man darf die Verkohlung nicht weiter treiben, als bis das Product etwa 68 bis 69 pCt. vom Volum des Holzes beträgt. Das erzeugte Eisen ist grauer, zäher, weicher, besser zum Frischen, der Verlust mindert sich. Es wird beiläufig die Hälfte des Holzes erspart, obgleich durch die vermehrten Transportkosten des Holzes etwas in Abzug gebracht werden muss. Auch beim Frischen hat sich die neue Methode bewährt, man benutzt ebenfalls auf analoge Weise die ungenutzt entweichende Hitze zum Verkohlen; man hat es für practischer gefunden, die Verkohlung bis auf 50 pCt. des Volums zu treiben; man soll aber alsdann 20 pCt. weniger Kohle, als früher gebrauchen, so dass sich der Erfolg, wie bei dem Hochofenbetrieb herausstellt. Wird die Gichtflamme schon anderweitig zweckmässig benutzt z. B. zum Kalk- oder Ziegelbrennen, so ist es natürlich eben so zweckmässig die Verkohlung in eigenen Oefen mit besonderer Feuerung vorzunehmen. Es ist noch zu bemerken, dass sämmtliche hier gegebene Thatsachen in den sehr angesehenen Annales des Mines (X.,

Digitized by

Oct. 1836) mitgetheilt werden, wo auch das fernere Detail einzusehen ist. Ein anderer Bericht über denselben Gegenstand, in demselben Journal mitgetheilt, bestätigt diese Angaben.

Sauvage zu Haraucourt beschreibt das Verfahren auf der dortigen Eisenhütte. Die Verkohlung geschieht in gusseisernen Kasten, wird sehr langsam betrieben und dauert etwa 5 Stunden. Man verkohlt hier etwas schärfer, als oben angegeben, vom Gewicht behält man 40 pCt., vom Volum 53 pCt. Die Eigenschaften der Charbon roux sind dieselben wie oben angegeben. Auch hier ist der Gang des Ofens gleichförmiger geworden, und man hat auch den Wind etwas vermehren müssen. Das Product ist besser, Zeit- und Brennmaterialersparniss bedeutend.

β) Eisenfrischprocess.

Das Schaffhäutl'sche Mittel, dessen wir[1]) bereits früher gedachten, wird mit Erfolg bei schlechten Eisensorten gebraucht, während es bei bessern keinen Vortheil leistet. Eine bedeutende Abkürzung des Frischverfahrens im Puddelofen soll nach Mushet durch die Anwendung von Eisenoxyd zum Roheisen hervorgebracht werden. Während Mushet von der Ausführung dieses Gedankens spricht, theilte Dr. Fuchs dieselbe Idee, ohne von ersterer Kenntniss zu haben, als Vorschlag mit. Der vortheilhafte Erfolg des Schaffhäutl'schen Geheimmittels lenkte die Aufmerksamkeit auf den Gedanken, dass besonders der in festen Körpern gebundene

---

[1]) Ann. 20, 219.

Digitized by Google

Sauerstoff mit grosser Kraft oxydirend auf den Kohlenstoff des Eisens wirke, und es wurden auch sogleich wieder die fast vergessenen Erfahrungen über den Nutzen des Salpeters und Braunsteins ans Tageslicht gezogen. Es konnte natürlich hierbei kein Körper passender erscheinen, als das natürliche Eisenerz selbst, indem es durch seine Reduction die Masse des vorhandenen Eisens vermehren musste; und da beim Frischen die Blasen von Kohlenoxydgas überall aus der Masse hervorbrechen, so ist es wahrscheinlich, dass nicht der in der Luft enthaltene Sauerstoff die Entkohlung herbeiführe, sondern der mit Eisen zu Oxyd verbundene und das mit dem Gusseisen innig vermengte Eisenoxyd. Der Gedanke, die Oxydation des eben im Hochofen reducirten Eisens zu ersparen, und die Wirkung des gebildeten Eisenoxyds durch Zusatz von natürlichem zu ersetzen, hat demnach von vorn herein alle theoretische Zustimmung.

Die Verbesserung besteht also darin, dass dem Roheisen während des Puddelns eine gewisse Menge rohen, reichen Eisenerzes mit oder ohne Kohle zugesetzt wird. Im Vergleich zur gewöhnlichen Methode soll dadurch bei gleicher Menge des Productes die Qualität, bei gleicher Qualität die Menge erhöht, in jedem Falle aber Vortheil erlangt worden. Im Allgemeinen eignet sich jedes nicht zu feste Eisenerz, welches keine Silicate enthält, zu diesem Zwecke. Vorheriges Glühen ist nicht nothwendig, wenn sie zum Zwecke des Pulverisirens vortheilhaft ist. Das gepochte Erz wird durch Siebe geschlagen, die auf den Quadratzoll 300 Maschen haben. Zusatz von Kohle ist an sich unzweckmässig und nur erforderlich, wenn man zuviel Eisenoxyd zugeschlagen hätte. Wenn das Roheisen so flüssig ist, dass man darin rühren kann, so wird eine Dosis von 2 Pfund Erzpulver zuge-

setzt und durch Umrühren fleissig mit dem Eisen vermengt; wenn das gerührte Metall wieder die frühere Temperatur angenommen hat, so wird abermals ein Zusatz von Erz gegeben, und so fortgefahren, bis etwa 9 pCt. zugesetzt sind. Das Frischen wird sehr beschleunigt; das Product ist wie früher. Das überschüssige Eisenoxyd wird unter dem Hammer und der Walze ausgepresst und als Schlacke erhalten, weil es nicht so aneinander haftet wie das weissglühende reine Stabeisen. Je kohlenreicher diess Roheisen ist, desto mehr Eisenerzzusatz kann es natürlich vertragen. Die richtigen Verhältnisse auf jeder andern Hütte wird ein geschickter Frischer bald ermitteln. Zu wenig Eisenerz lässt die Masse noch halbflüssig, wie man es nennt, feucht, und sie geht alsdann langsam in den krümlichen, trocknen Zustand über.

Prof. Fuchs entwickelt an einem andern Orte aus theoretischen Gründen die eben vorgetragenen Thatsachen, und zwar viel klarer als Mushet, der die practische Seite vorzugsweise verfolgte. Er schlägt noch einen Zusatz von Aetzkalk vor, um die Schlacken leichter flüssiger zu machen, und hält dafür, dass gewisse Mergeleisensteine an sich schon die nöthigen Zuschläge enthalten dürften.

Natronsalpeter im Kalisalpeter.

Es ist in artilleristischer Beziehung von der grössten Wichtigkeit, dass der zum Schiesspulver zu verwendende Kalisalpeter keinen Natronsalpeter enthalte. Es gab aber bisher kein bestimmtes und leicht auszuführendes Mittel, die Gegenwart dieses Körpers im Salpeter zu erkennen. Nach den von der preussischen Artillerie angestellten

Digitized by Google

Versuchen lässt sich das Verhalten des Salpeters zu gesättigt feuchter Luft als Erkennungsmittel seines Gehaltes an Natronsalpeter benutzen. Die Versuche wurden mit chemisch reinen Stoffen angestellt, welche namentlich vollkommen chlorfrei waren. Es wurde erstens reiner Kalisalpeter, reiner Natronsalpeter und Gemenge von beiden Salzen, worin der letztere Bestandtheil $^1/_2$, 1, 3, 5 und 10 pCt. betrug, angewendet. Die Gemenge wurden auf zweierlei Weisen gemacht, sowohl durch trocknes Zusammenreiben, als auch durch gemeinschaftliches Eindampfen ihrer Lösungen. Diese 12 Proben, 10 Gemenge und 2 reine Salze, wurden nun einer feuchten Luft ausgesetzt, und zwar zuerst in einem Zimmer mit benetztem Boden und offenen Fenstern, dem frei abstreichenden Wasserdampf, wie es genannt wird, also eigentlich einer sehr wenig gesättigten Luft, indem der Luftzug durch die Fenster diess nicht gestattete. Nach 14 Tagen hatte sich das Gewicht der Salpeterproben nicht geändert. Dieselben wurden nun in einem Bottige, dessen Boden mit Wasser übergossen, und dessen Oeffnung geschlossen werden konnte, einer vollkommen mit Feuchtigkeit gesättigten Luft ausgesetzt. Nachdem diese 14 Tage lang unberührt gestanden hatten, wurden sie wieder untersucht, und zeigte dabei sogleich beim Eröffnen des Bottigs einen sehr verschiedenen Anblick. Auf den Proben des Natronsalpeters stand eine 1 $^1/_2$ Linie hohe Schichte einer flüssigen Lauge, die übrigen Proben zeigten eine dem Gehalte an Natronsalpeter entsprechend zunehmende Menge Feuchtigkeit, und der Kalisalpeter war vollkommen trocken geblieben. Die eingedampften Gemengproben hatten im Allgemeinen weniger Wasser als die trocken gemengten angezogen. Das Gewicht des Natronsalpeters hatte sich um 25 pCt., die 5 anderen

Digitized by

Proben in steigendem Verhältniss um $2\frac{1}{2}$, 4, 10, 12 und 19 pCt. vermehrt. Jede Probe wog vorher genau 6 Loth. Bei einem andern Versuche, wobei nur der reine Kalisalpeter und der $\frac{1}{2}$ pCt. Natronsalpeterhaltige concurrirten, zeigte sich, dass letzterer 8mal so viel Feuchtigkeit als ersterer aufgenommen hatte, indem auch hier der reine Kalisalpeter wegen bedeutender Schwankungen der Temperatur, etwas feucht geworden war. Es zeigen demnach diese Versuche, dass der reine Kalisalpeter gar nicht hygroscopisch ist, während der Natronsalpeter, schon in den kleinsten Theilen beigemengt, diese Wirkung äussert. Zu einer quantitativen Bestimmung mögte diese Methode doch nicht dienen, indem auch andere Salze zerfliessliche Eigenschaften bedingen, von deren Abwesenheit man sich allo erst überzeugen müsste. Sodann ist bei dem Aussetzen der Proben der Temperaturwechsel nicht immer ganz zu vermeiden, wenn man nicht gute Keller dazu verwenden würde.

(Archiv f. d. Officiere des preuss. Artillerie- und Ingenieur-Corps. 4tes Heft.)

Raffiniren der Fette und Oele.

Nach Watt soll dem üblichen Verfahren des Reinigens der Fette durch Schwefelsäure folgende andere Methode substituirt werden, die sich schwerlich durch Einfachheit und Wohlfeilheit empfiehlt.

Das rohe Fett kommt in ein hölzernes, mit dem Dampfkessel in Verbindung stehendes Fass, worin der Dampf durch durchlöcherte Röhren eintritt. Auf 20 Centner Fett setzt man 16 Quart Wasser zu, lässt dann den Dampf einströmen und setzt nun folgendes Gemenge zu, welches eine Stunde vor dem Gebrauche bereitet wird:

Digitized by Google

4 Pfd. Schwefelsäure durch 8 Quart Wasser verdünnt (oder 8 Pfd. Salzsäure mit 4 Quart Wasser), 1 Pfd starke Salpetersäure, ½ Pfd. doppelt chromsaures Kali und ½ Pfd. Kleesäure. Man rührt wohl um, und setzt dem Fette alle 20 bis 30 Minuten 1 bis 1½ Quart dieses Gemenges zu, bis alle Stückchen vergangen sind. Zuletzt wird noch ein Gemenge aus 1 Pfd. Salpetersäure, 1 Quart Wasser mit 2 Unzen Weingeist, Aether (?), Naptha (vielleicht Petroleum) oder Terpenthinöl zugesetzt. Man kocht ½ Stunde fort, sperrt dann den Dampf ab, und lässt setzen. Nachdem man die Säuren unten abgelassen und 8 Quart Wasser hinzugefügt, setzt man noch 10 Minuten den Dampf auf, lässt wieder erkalten und zieht das reine Fett oben ab.

Für Fischthran und Leberthran werden andere Verhältnisse angegeben, die wir aber übergehen. Oele werden nach dieser Vorschrift nur durch chromsaures Kali und Salzsäure gereinigt, welches bei der gewöhnlichen Temperatur geschehen soll; Palmöl aber bei einer Temperatur von 40° R.

In dem classischen Lande der Erfindungen werden nicht selten die unsinnigsten und widersprechendsten Vorschriften gegeben, um eine Sache auf eine umständliche Weise zu erlangen, die man viel einfacher längst besitzt; so sind in obiger Vorschrift chromsaures Kali und Kleesäure enthalten, zwei sich ganz entgegentretende Agentien; soll in dem Fette etwas durch die Chromsäure und Salpetersäure oxydirt werden, so hüte man sich Kleesäure zuzusetzen, einen Körper, der Sauerstoff aufnimmt und jene Wirkungen hemmt. Nichts destoweniger ist die Idee, das Thenard'sche Reinigungsverfahren zeitgemäss zu reformiren resp. ersetzen, wohl zu beherzigen, indem die Erfahrung gelehrt hat, dass gerade diese

Verfahren noch viel zu complicirt und unsicher ist, um in den Händen roher Empiriker immer zuverlässige Resultate zu geben. Die Idee, den Wasserdampf anzuwenden, die zwar mehrmal schon in Vorschlag gebracht wurde, mögte wohl ein Verfahren seyn, welches Vortheile verspricht. Die heftige Bewegung des Oeles, die durch die Wärme herbeigeführte Dünnflüssigkeit und Beweglichkeit desselben, sind Umstände, welche der anfänglichen vollständigen Mischung und spätern Abscheidung des beigemischten Stoffes günstig sind.

(Rep. of Pat. invent. Nov. 1836.)

Ueber die Mittel, den Unannehmlichkeiten der Talg- und Unschlittschmelzereien abzuhelfen,

hat d'Arcet, welcher der Technik schon so viele Dienste geleistet, neue Untersuchungen angestellt und ihre Resultate mitgetheilt. Die üblichen Ausschmelzungsmethoden sind: Trocknen auf freiem Feuer und Auspressen des Zellgewebes; Ausschmelzen mit Wasser oder Salzlösung, und nachheriges Austreiben des Wassers durch Erhitzen bis zu 84—88° R.; Ausschmelzen durch Dampf; eine der genannten Methoden und Ausschmelzen der Grieben auf freiem Feuer; und endlich das Ausschmelzen mit siedendem, durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Die letztere Methode giebt die grösste Ausbeute. Die Unannehmlichkeiten aller dieser Operationen, verbannen dieselben aus den Städten, und auch hierbei ist der dadurch veranlasste Gestank so ausserordentlich unerträglich und widerlich, dass er nicht nur den Arbeitern, sondern auch in einer nicht unbedeutenden Um-

gebung allen Anwohnern zur grössten Last wird. Ausserdem sind aber auch die beim trocknen Ausschmelzen sich entwickelnden brennbaren Dämpfe leicht entzündlich, und können dadurch Veranlassung zu Feuersbrünsten geben. Beide Gründe sind hinreichend, um die Aufsuchung von Methoden zu begründen, wodurch man sich dieser Dämpfe entäussern konnte. Es sind bis jetzt zwei Mittel zu diesem Zwecke vorgeschlagen und eingeführt worden: die Dämpfe in zweckmässigen Apparaten zu condensiren, oder sie entweder in den Feuerraum zu leiten zum Verbrennen, oder durch einen so hohen Rauchfang abzuleiten, dass sie durch die Winde weggeführt und verdünnt werden. Das Condensiren der Dämpfe ist durch die dazu nöthigen Geräthschaften lästig und im Allgemeinen nicht leicht ausführbar. Es scheint demnach die Einrichtung, die Dämpfe unter dem Kessel zu verbrennen, sowohl in ökonomischer als polizeilischer Hinsicht den Vorzug zu verdienen, indem diese lästigen Gasarten dadurch nicht nur ganz zerstört werden, sondern sogar noch ein Nutzen aus ihnen erlangt wird. Zu diesem Zwecke müsste die den Schmelzkessel umgebende Mauerung mit Kanälen versehen seyn. welche an einem Ende über dem Kessel, an dem andern unter dem Aschenraum münden; die Aschenthüre muss luftdicht schliessen. Die Einrichtung der übrigen Anstalten ist so getroffen, dass alle das Feuer speisende Luft über den Kesselweg, durch jene gemauerten Kanäle unter den Rost streichen muss, so dass dadurch alle aus dem Unschlitt entwickelten Dämpfe mit fortgerissen werden. Diese Einrichtung hat den Vortheil, dass der Kessel dadurch von oben nicht ganz geschlossen seyn muss, sondern nur in der Art mit einem Trichter oder einer Haube versehen ist, dass die Dämpfe leicht hinein abziehen; ferner suchen die Dämpfe

den Weg zum Heerde nicht durch einen Druck der nachdringenden, wobei in allen Fugen Dämpfe entweichen würden, sondern durch eine Art von Aspiration, welche sanft vom Heerde aus anzieht.

(Recueil industr. März 1836.)

Gerbeprocess.

Ein Hr. Brewin wendet als Gerbematerial im Grossen eine Flüssigkeit an, die aus Kinogummi, Dividivi und japanischer Erde bereitet wird, und wodurch in kürzerer Zeit ein besseres Leder erlangt werden soll. Die genannten Stoffe enthalten mehr Procentgehalt an Gerbestoff als die Eichenrinde, und sind auch zu diesen Zwekken schon einzeln, jedoch nicht im Grossen, verwendet worden; allein ausser dem hohen Preise und dem Umstand, dass die Lohe, als Landesproduct, schwer zu verdrängen seyn wird, kömmt noch hinzu, dass diese mit Harzen gegerbten Leder braun von Farbe sind, und sich dadurch sogenanntem schnell gegerbten Leder (nach Seguin's Methode) nähern, welches in dem europäischen Continentalhandel keine Empfehlung ist. Aus den genannten Stoffen werden mit kaltem Wasser Auflösungen bereitet, in welchen die Häute mit Zusatz von etwas Eichenrinde geschichtet werden. Die 3 Substanzen zusammen sollen besseres Leder geben, als jede einzeln für sich, und in dieser Vereinigung sucht der Patentträger wohl die Hauptsache seiner Erfindung.

(Rep. of Pat. inventions. Nov. 1836.)

Register
über Band XXI, XXII, XXIII und XXIV
oder Jahrgang 1837.

A.

Abkühlung von Flüssigkeiten XXII, 214.
Academie, Sitzungen ders. XXI, 318. XXII, 101, 104, 167, 191, 349. XXIII, 103, 109, 234.
Acide oxalhydrique v. Guérin XXI, 1.
Aconitin XXIV, 211.
Aepfelsäure, künstliche XXI, 1.
Aether, über seine Constitution im Gaszustand XXI, 122.
Aetherarten, nicht flüchtige organischer Säuren XXII, 237.
Aetherbildung durch Kalihydrat XXIII, 33.
— durch Kalium XXIII, 32.
— durch Kalk XXIII, 34.
Aetherische Oele, Gewinnung XXIV, 246.
Aethersäure-Apparat XXIV, 225.
Aetherschwefelsäure v. Berzelius XXII, 69.
Aethertheorie, Liebig's XXIII, 12.
Aetherweinsäure XXII, 241.
Aetzkalk, natürl. XXIV, 323.
Aetzkali, Bereitung XXIII, 337.
Albumin XXIV, 262.
Aldehyd, wer ist der Entdecker desselben XXII, 273.
Alkargen XXIV, 282.
Alkarsin XXIV, 272.
Alkohol, neuer v. Kane XXII, 278.
Alkoholate XXI, 225.
Amide, Theorie ders. XXIV, 253.
Ammelid XXI, 251.
Ammoniak, Bestimmung desselb. XXIV, 309.
— Wirkung auf glühende Metalle XXIV, 181.
Ammoniumeisencyanid XXIII, 120.
Amygdalin, Darstellung u. Verhalten XXII, 5.
— hydrat XXII, 7.
— Zusammensetzung XXII, 9.
— pharm. Bereit. XXIII, 329.
— säure, Zusammensetzung XXII, 11.
Animalische Stoffe, Unters. von Mulder XXIV, 256.
Antimon, Reindarstellung desselben v. Liebig XXII, 58.
Antimonerz, neues XXIV, 334.
Apparat zur Darstellung kohlens. Wasser XXIII, 343.
Aqua Amydalar. amar. XXIII, 332.
— mercurialis, Quecksilbergehalt XXIII, 327.
Arsenige Säure, Entdeckung derselben v. Paton XXI, 81.
Arsenik, Bestandth. org. Verb. XXIV, 271.
— Kenntniss desselb. u. sein. Verbind. XXIII, 271.
— Löslichkeit seiner Säuren in fetten Subst. XXIV, 191.
— Marsh's Verfahren ihn zu entdecken XXIII, 207.
— Zusätze v. Mohr XXIII. 217.
— — v. Liebig XXIII, 223.

Digitized by Google

Arzneiformeln, Auswahl derselb. XXII, 330.
Arzneimittel, Anwendung einiger v. Soubeiran XXIII, 319.
Arzneimittel, Unsicherheit darin u. Verminderung der Anzahl. XXIII, 299.
Asphalten v. Boussingault XXIII, 267.
Ascaricida anthelminthica Cassini XXI, 70.
Aspirator von Brunner XXI, 298.
Atropin XXIV, 212.

B.

Baumwolle gegen Verbrennungen XXIII, 99.
Beeren, rother Farbestoff ders. XXI, 262.
Berberin XXIV, 228.
— Zusammensetzung XXIV, 234.
Bengalisches Opium XXI, 201.
Berger Leberthran, Jodgehalt XXI, 73.
Bernstein, dessen Abstammung XXI, 71.
— Apparat zur Schmelzung von Bescherer XXI, 111.
Berthierit XXIV, 332.
Bierprobe v. Fuchs XXII, 254.
Bittererde, Trennung von Kalk-u. Thonerde XXIV, 308.
Bittermandelöl, Notiz über dessen Bildung XXI, 96.
Bittermandelöl, Bildung desselb. von Liebig und Wöhler XXII, 1.
Bittermandelwasser, neues Arzneimittel statt dessen XXII, 24.
Bittermandelwasser, Bereitung desselben XXIII, 332.
Bittersalz, neues Hydrat XXIV, 185.
Blasbalg, englischer XXIII, 231.
Blasensteine XXIV, 289.
Blasenziehender Tafft v. Deschamps XXIII, 95.
Blätter, gelbe Farbe derselben v. Berzelius XXI, 257.
Blausäure, Mittel sie zu entdekken XXI, 89.
Blausäure, Verhalten des salpeters. Quecksilberoxyduls XXI, 149.
— Prüfung derselben auf ihre Stärke XXIV, 311.
Blei in englischen Präparaten XXI, 325.
Bleibioxyd, s. Zusammensetzung XXI, 35.
Bleikolik XXI, 88.
Bleioxyde von Winkelblech XXI. 21.
Bleioxydhydrat, seine Zusammensetzung XXI, 25.
Bleipflasterbereitung XXIV, 226.
— — durch Fällung XXIV, 226.
Bleisesquioxyd, seine Zusammensetzung XXI, 29.
Bleisuboxyd, seine Zusammensetzung XXI, 21.
Bleichsucht, Ferrum jodatum dagegen XXI, 84.
Blitzschlag, Wirkungen eines solchen XXII, 344.
Blutegel, Grösse derselben XXII, 173.
— medic. Wirksamkeit des ungarischen XXII, 78.
— deutscher, Vergleichung mit dem ungarischen XXII, 78.
Blutegelbisse, Stillung derselb. XXIII, 238.
Boli geg. Wechselfieber XXI, 78.
Brom, Darstellung von Bussy XXII, 62.
— — von Mohr XXII, 67.
— und Jod, Scheidung von Chlor XXII, 165.
Bromo-Jodoform XXII, 233.
Brucin und Jod XXII, 121.
— jodsaures XXII, 123.
— jodwasserstoffsaures XXII, 124.

C.

Cacao XXI, 199.
Cacaobutter XXIV, 251.
Caffee, Zusammensetzung nach Robiquet und Boutron XXIII, 93.

Digitized by Google

Calageri v. Virey XXI, 69.
Calagirah v. Virey XXI, 69.
Calciumeisencyanid XXIII, 126.
Calomel bei Verbrühung XXI, 80.
— gefälltes XXI, 229.
Calysaya, China XXI, 65.
Camphor etc., siehe Kamphor.
Caoutchouk, Behandl. m. Ammon. XXIII, 358.
— verbessertes Lösungsmittel XXII, 99.
— platten, Darstellung von Mohr XXII, 184.
— platten, Gebrauch in der Chirurgie XXI, 313.
Catechusäure XXIV, 215.
Cedriret XXIV, 229.
Ceroxydul, schwefels. bes. Eigenschaft XXIV, 186.
Cetrarin v. Herberger XXI, 137.
Charbon roux XXIV, 340.
China v. Columbien, Carthagena u. Cusco XXI, 66.
— Calysaya XXI, 65.
Chinin und Jod XXII, 127.
— geg intermitt. Nasenbluten XXI, 285.
— schwefelsaur. in Klystieren XXII, 337.
Chinoidin, Wirksamk. in Wechselfiebern XXII, 336.
Chlor, Wirkung auf essigsaures Methylen XXII, 297.
— Wirk. auf das Oel des ölbildenden Gases XXII, 292.
— cyanaether XXIII, 254.
— cyansaur. Methylen XXIII, 254.
— gas, Condensation v. Mohr XXII, 162.
— jod XXIV, 174.
Chloro-Jodoform XXII, 229.
Chlorophenis, Chlorophenisinsäure XXIII, 60.
Chlorophenisensäure XXIII, 67.
Chromsaures Bleioxyd, als Verbrenner bei org. Analysen XXIII, 38.
Cinchonin u. Jod XXII, 125.
Cinnamomum Culilavan Bl. XXI, 213.
Cinnamomum encalyptoides XXI, 216.
— — nitidum Hooker XXI. 215.
— — Reinwardtii Nees XXI, 217.
— — rubrum Bl. XXI, 214.
— — Sintok Bl. — 215.
— — xantoneurum Bl. XXI 215.
Citronensäureaether v. Malaguti XXI, 267.
Codein und Jod XXII, 132.
Cold cream XXIII, 364.
Contact Theorie XXIV, 137.
Cortex Massoy XXI, 217
Crème pectoral XXI, 291.
Cyaneisenkalium, Darstellung im Grossen XXIII, 160.
Cyankalium, Product der Hochöfen XXIV, 177.
Cyanmethylenaether v. Richardson XXIII, 138.
Cyanquecksilber - Schwefelcyankalium XXII, 133.
— — Baryum XXII, 136.
— — Calcium XXII, 137.
— — Magnesium XXII, 135.
Cyanquecksilber mit Schwefelcyanmetallen von Böckmann XXII, 133.
Cyanursäure aus Melam v. Knapp XXI, 242.
Cyanverbindungen von Bette XXIII, 115.

D.

Delphinin, Anwend. XXIII, 322.
Diaspor XXIV, 323.
Digitalin XXIV, 240.
Donium, dess. Zurücknahme betr. XXIII, 239.
Doppelt-Chlorquecksilber mit Jod XXII, 283.
— Kohlenwasserstoff, neuer XXIII, 144.
Dragées antisyphilitiques XXI, 292.

E.

Eau aetherée camphrée XXI, 292.
Edwardsit XXIV, 328.

Digitized by Google

Einleitung zum Jahresbericht XXIV, 113.
Eisen, Verhalt. geg. Salpeters. XXI, 173.
— — zu Schwefel XXI, 38.
Eisenchlorür - Salmiak XXIV, 187.
Eisenfrischprocess XXIV, 344.
Eisenoxydhydrat, Gegengift geg. Arsenik b. Pfl. XXIII, 98.
Eisenoxydoxydul, gefälltes von Wöhler XXII, 56.
Eisenpräparat, neues v. Wöhler XXII, 56.
Eiserzeugung v. Perkins XXII, 214.
Electricität, thierische XXIV, 148.
— — im Vacuum XXIV, 156.
Emporsteigen des Landes in Schweden XXI, 97.
Emulsin, Wirk. auf Amygdalin XXII, 17.
Enzianwurzel, krystall. Bestandtheil ders XXI, 135.
Erdharze, Zusammensetzung XXIII, 261.
Erdwachs XXIII, 286.
Erhebungskratere und Vulkane XXII, 339.
Erythrophyll XXI, 266.
Eselsmilch XXIV, 291.
Esprit de Mad. Lavrillière XXI, 293.
Essigbildungsprocess v. Liebig XXI, 113.
Eupion, Bereit. desselb. XXIII, 241.

F.

Fässer, öldichte XXIII, 356.
Ferrum jodatum XXI, 84.
Fette, Lösungskraft für d. Säuren des Arseniks XXIV, 191.
Fibrin XXIV, 257.
Filterschablonen v. Mohr XXI, 91.
Filtriren, Beobacht. XXIII, 352.
Fischleberthran, med. Anwend. XXI, 75.
Fleisch, Aufbewahrung in Stickstoffoxydgas XXI, 321.
Frostbeständigkeit der Bausteine XXI, 106.
Frostbeulen, Höllenstein dageg. XXI, 82.
Fugen, Verstreichen derselben XXIII, 357.

G.

Gadus merlucius XXI, 75.
Gallae pistacinae von Martius XXI, 179.
Gallensteine XXIV, 290.
Gase im Blute XXIV, 293.
Generatio aequivoca XXIV, 301.
Gerbeprocess XXIV, 352.
Glasirte Töpfe, Anwend. in der Haushaltung XXIII, 360.
Grotten von Roquefort XXII, 219.
Grubengas, Entwicklung desselb. XXII, 196.
Grünfeuer XXIII, 365.
Gummi elasticum, Auflösung in Fetten und Oelen XXI, 342.
Gummi gutt, vollständ. Abhandl. darüber XXIII, 172.
Gummiguttsorten:
1) Röhren G. XXIII, 183.
2) Kuchen G. — 190.
3) Gemeines G. — 193.
4) Ceylon G. — 194.
Gummi, persisches v. Martius XXI, 63.

H.

Halloyit XXIV, 329.
Hallymetrische Bierprobe XXII, 255.
Harz, Prod. d. trockn. Destill. v. Pelletier XXIII, 150.
Haut, Färbung der menschlichen durch Schwämme XXI, 70.
Harnstoff XXI, 230.
Hautpomade XXIII, 364.
Hemmung der Platinwirkung d. Gase XXIII, 140.
Herbstfäden XXII, 213.
Hochofenbetrieb XXIV, 339.
Hochofengebläse, heisse XXIII, 367.
Höllenstein bei Frostbeulen XXI, 82.

Digitized by Google

Hollunderblüthenöl XXIV, 247.
Holmit XXIV, 325.
Hydramide XXI, 133.
Hydrobenzamid von Laurent XXI, 130.
Hydropische Flüssigkeit XXIII, 270.

I.

Idrialin XXIV, 338.
Idrialit — 336.
Ilex aquifolium gegen Wechselfieber XXI, 83.
Indig, dessen Zusammensetzung v. Dumas XXII, 72.
Institut, pharm. in Jena XXI, 231.
Iridium, Scheidung aus den Platinrückständen XXIV, 203.
— Schmelzbark. XXIV, 205.
— neue Lösungsmeth. XXIV, 207.
Isaethionsäure XXII, 71.

J.

Japonsäure XXIV, 221.
Jervin, neue Pflanzenbasis XXIV, 214.
Jod, Darstell v. Bussy XXII, 62, 328.
— in Oleum Jecoris Aselli XXI, 73 u. XXII 170.
— in Erzen XXI, 73.
— Scheidung v. Chlor XXII, 165.
— Wirk. dess. auf Alkaloide v. Pelletier XXII, 113.
— Wiedergewinnung aus Bädern XXI, 219.
— bäder, Wiedergewinn. d. Jods XXI, 219.
Jodoform XXII, 225.

K.

Kali hydrojodicum geg. Syphilis XXI, 283.
Kalium-Baryumeisencyanid XXIII, 128.
Kamphogenreihe XXII, 144.
Kamphorsäure v. Laurent XXII, 135.
— XXII, 32.
— hydrat XXII, 38.
Kamphorsäure, wasserfreie XXII, 41.
— Zusammensetzung nach Malaguti XXII, 45.
— Zusammensetzung nach Liebig XXII, 51.
— Zusammensetzung nach Laurent XXII, 139.
Kamphors. Ammoniak XXII, 44.
— Kupferoxyd XXII, 40 u. 45.
— Silberoxyd XXII, 47.
Kamphorweinsäure XXII, 48.
— aether XXII, 33 u. 48.
Kaolin XXIV, 326.
Karlsbad, Brom- und Jodgehalt XXIV, 175.
Käse u. Wurstgift XXIV, 224.
Kirschlorbeerwasser XXI, 222.
Klauenseuche, Mittel dagegen XXIII, 101.
Knallpulver — 111.
— saure Salze, Fabrication im Grossen XXIII, 157.
Knochenkohle, Wirkung auf Eisensalze XXIV, 188.
Knorpel u. Knochen XXI, 277.
Kobalt u. Nickeloxyd, Trennung von Eisen u. Arsenik XXIV, 312.
Kohlensäure, Wirk. auf Schwefelmetalle XXIV, 165.
— Trennung von schwefeliger Säure v. Gay-Lussac XXIII, 79.
Kohlensaurer Kalk, Zersetzung durch Hitze XXII, 52.
Kohlensaures Wasser, künstliches XXIII, 343.
Kohlenstoffkalium — 144.
— wasserstoff, neuer fester XXI, 126.
Kölnisches Wasser ohne Destillation XXI, 293.
Korkstopfen, Instrument sie zu bohren XXI, 92.
Kornöl XXIV, 249.
Krystallelectricität XXIV, 151.
Krystallisation der Salze XXII, 210.

L.

Leberthran, Jodgehalt XXI, 73.

Leiocom, geröstetes Stärkemehl XXIV, 287.
Lepra syphitica XXI, 88.
Lindenblüthenöl XXIV, 247.
Liniment des Juifs XXI, 294.
Liquor Kali caustici, ohne Filtration XXIII, 337.
Lithion, Reaction bei Gegenwart von Salzen XXIV, 179.
Litteratur. Formulaire général XXI, 289.
— Willbrand's Botanik XXII, 110.
Looch album Parisiense XXI, 221.
Luftzugapparat, von Brunner XXI, 298.

M.

Magniumeisencyanid XXIII, 124.
Magniumeisencyanür XXII, 152; XXIII, 115.
Mangan, salzsaures bei Nasenbluten XXI, 86.
Manganhyperoxyd zur Trennung von Kohlen- und schwefliger Säure XXIII, 79.
Manganoxyd Trennung von Zinkoxyd XXIV, 309.
Medicinalwesen in England XXI, 327.
Meerwasser, Temperatur an den Küsten XXIII, 112.
Mehlarten, quantitative Untersuchung XXIV, 321.
Melam, Verwandl. in Cyanursäure XXI, 242.
Melamin, Verwandl. in Cyanursäure XXI, 255.
Melampyrin XXIV, 241.
Mercurialspeichel, Quecksilbergehalt XXIV, 192.
Metalle, Verbrennung durch Schwefel, von Winkelblech XXI, 34.
Metanaphthalin XXIII, 153.
Metaweinsäure XXI, 10.
Methylenaether, schwerer XXIII, 260.
Methylentraubensäure XXII, 251.
Milchsäure im Sauerkraut XXIII, 114.
Milchsaures Zinkoxyd XXIII, 238.
Milchzucker, Gährungsfähigkeit v. Hess XXII, 158.
Morison's Pillen XXII, 197.
Morphin und Jod XXII, 128.
Mottenspiritus XXI, 324.
Mundwasser XXI, 90.

N.

Naphthalinschwefelsäure v. Berzelius XXII, 69.
Narcotin, Verhalten geg. rauch. Salpeters. XXI, 226.
Natriumeisencyanid XXIII, 117.
Natronalaun, Krystallwasser XXIII, 269.
Natronsalpeter, Erkennung im Kalisalpeter XXIV, 346.
Natur der Wärme, Ansichten darüber XXIV, 141.
Nelkenzimmet, Brasilischer XXI, 241.
— Ostindischer oder Zeylonischer XXI, 240.
Nephelin XXIV, 325.
Nickel, Verhalten zu Schwefel XXI, 36.
Nickeloxyd, Darstellung des reinen XXIV, 190.
Niedere Temperaturen, Bestimmung derselben XXIV, 137.
Niesepulver XXI, 87.

O.

Oel der Getraide XXIV, 248.
Oele, ätherische XXI, 224.
Oeldichte Fässer XXIII, 356.
Oleum Jecoris Aselli, Jodgehalt XXII, 170.
Oleum sinapeos aethereum XXI, 287.
— siticum XXIV, 249.
Opium, bengalisches XXI, 201.
Organische Salzbasen, Wirkung des Jodes darauf XXII, 113.
Ozockerit XXIII, 286.

P.

Paracyan XXII, 280.
Pastilles de Chaupier XXI, 294.

Digitized by Google

Persisches Gummi; v. Martius XXI, 63.
Pesonchronometer XXIII, 109.
Phen, Reihe desselben XXIII, 71.
Phillyrin XXIV, 242.
Phosphor, Verbrennung desselben XXI, 301.
Phosphorwasserstoffgas, Verhalten zu Quecksilbersalzen XXIV, 195
Picricsäure XXII, 76.
Piment XXI, 205.
— Brasilianischer XXI, 209.
— Jamaicanischer XXI, 207.
— Kron- XXI, 209.
— Mexicanischer XXI, 205.
Platinchlorür, entzündliches XXIII, 1.
Platinwirkung, Hemmung ders. durch Gase XXIII, 140.
Porphyroxin, XXI, 205.
Pyrarin XXIV, 240.
Pyrometrie XXIV, 129.
Pyroxanthin; von Gregory XXI, 143.

Q.

Quassit, v. Wiggers XXI, 40.
Quecksilber im Mercurialspeichel XXIV, 192.
Quecksilberbranderz XXIV, 336.
Quecksilberchlorid-Jodür XXII, 283.
Quecksilberoxyd, phosphorsaures bei Syphilis XXI, 87.
Quecksilberoxydul XXI, 226.
Quecksilberoxydul, salpetersaures, Verhalten geg. Blausäure XXI, 149.

R.

Raffiniren der Fette XXIV, 348.
Retinol XXIII, 153.
Retinyl XXIII, 152.
Rita, ein Waschmittel aus Indien XXII, 316.
Rohrzucker, Wirkg. d. Alkalien darauf XXIII, 169.
Rothfeuer XXIII, 365.
Rubefaciens XXIII, 367.
Rubinsäure XXIV, 223.
Runkelrübenzucker, Apparate z. Fabric. dsslb. XXI, 311.
Runkelrüben, Prüfung auf Zukkergehalt XXIV, 318.
Russ, Anwendung XXI, 88.

S.

Sago XXII, 318.
Salmiak, Lösungskraft auf Salze XXIII, 132.
Salpetersäure in der käuflichen Schwefelsäure XXII, 286.
— salpetrigsaure XXI, 227.
— Wirkung auf oxydb. Metalle nach Mousson XXIII, 147.
Salpetersäure, Verhalten gegen Zinn und Eisen XXI, 173.
Salpetersaure Salze, Entdeckung XXI, 228.
— Ammoniak, Wirkg. auf Erdsalze XXIII, 132.
— Alkohol, Wirkg. a. Jod und Brom XXIII, 258
— Holzgeist, Wirkg. auf Jod u. Brom XXIII, 258.
Salpetrige Säure, Verhalten zu Wasser XXIV, 168.
Salze, Löslichkeit derselben, allgemeine Ansichten XXIII, 80.
— neue Klasse v. Gregory XXII, 269.
— laugen, krystallrechte XXIV, 210.
— säure gegen Salivation XXI, 295.
Sammlung, pharmacologische, in Berlin XXII, 178.
Santonin XXIV, 245.
Sarsaparilla v. Tampico XXII, 326.
Saure Säfte, Klärung XXI, 221.
Schuppen der Plumbagineen XXIII, 89.
Schwefel, Entdeckung kleiner Antheile in Pflanzen XXIV, 305.

Schwefel, Verbrennung desselb. XXI, 305.
— arsenik, Reduction XXI, 166.
— kalk bei Flechten XXI, 83.
Schweflige Säure, Darstellung reiner, XXIV, 164.
— Säure, Trennung von Kohlensäure, n. Gay-Lussac XXIII, 79.
Schwefelmetalle, Fällungen durch dieselben XXIV, 308.
Schwefelsäure, Vergiftung dadurch XXI, 76 u. 296.
— wasserfreie mit schwefl. Säure, v. Rose XXII, 167.
— Salpetersäuregehalt derselben XXII, 286.
Schwefelsaures Kupferoxyd, Wirkung auf animal. St. XXIV, 206.
Schwefels. Metalloxyde, Wirkg. der Kohle darauf XXII, 305.
— Salze, Zers. d. unlöslichen Barytsalze XXIV, 181.
Schwefelwasserstoff, Wirkg. auf kohlensaure Salze XXIV, 165.
Senföl, als Rubefaciens XXIII, 367.
Silberkupferglanz XXIV, 335.
Silberproben, Beobachtung dabei XXII, 282.
Sodafabrikation XXIII, 155.
Spiritus zum Abhalten von Insecten XXI, 324.
Stärkemehl, Prüfung auf Kleber XXIV, 255.
— geröstetes XXIV, 287.
Stärkezucker, Wirkg. d. Alkalien darauf XXIII, 169.
Steigen des Frostpunctes XXIV, 125.
Steinkohle, Zusammensetzung nach Richardson XXIII, 42.
Stickstoff in Viehfutter XXIII, 72.
Stickstoffbestimmung, einfache nach Liebig XXIII, 44.
Stickstoffoxydgas, Aufbewahrung des Fleisches darin XXI, 321.
Strontiumeisencyanür, v. Bette XXII, 148.
Strychnin, Jodwasserstoffsaures XXII, 119.
Strychnin und Jod XXII, 114.
Succus Radicis Sambuci bei Wassersucht XXI, 86.
Sulfindylinsäure XXII, 73.
Sulfoform XXII 234.
Syrupe, Aufbewahrung XXI, 225.

T.

Tafft, blasenziehender XXIII, 95.
Talg- und Unschlittschmelzen XXIV, 330.
— aether m. Wein- u. Holzaether XXIII, 168.
Tanningensäure XXIV, 215.
Theeöl XXIII. 205.
Thé Tunka XXI, 294.
Theorie der Essigbildung XXI, 113.
Thermometrie XXIV, 122.
Thiere in gesättigter Salzlösung lebend XXIII, 362.
Thierische Kohle aus ausgesott. Knochen XXIII, 364.
Tincturen, Bereitung durch Verdünnung XXIV, 252.
Tinctura phosphori terebinthinata XXI, 287.
Tinte, unauslöschliche, v. Dizé. XXI, 323.
Traubensäure, Wirkung auf Alkohol XXII, 245.

U.

Umschläge, zertheilende XXI, 29.

V.

Veratrin, Anwendg. XXIII, 319.
Verbrennungsapparat XXI, 301.
Verein, Mannheimer XXI, 315.
Vernonia anthelminthica Willd. XXI, 69.
Versteinerungsprocess XXI, 48.

Digitized by Google

W.

Wasser, destillirte XXI, 223.
Wasserdampf, Einfluss auf die Vegetation XXII, 106.
Wasserstofflampe, ohne Hahn XXIII, 228.
Wechselfieber, Roli dagegen XXI, 78.
Weinsäure, Wirkung auf Holzgeist XXII, 248.
Weissfeuermasse XXII, 217.

X.

Xanthophyll XXI, 261.

Z.

Zink, Krystallf. d. regulinischen XXIII, 110.
Zinkoxyd, Trennung v. Manganoxyd XXIV, 309.
— vitriol, neues Hydrat XXIV, 189.
Zinn, Verhalten gegen Salpetersäure XXI, 173.
Zinnkies XXIV, 331.
Zuckersäure, farbige XXI, 2.

Digitized by Google

15

Digitized by Google